

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

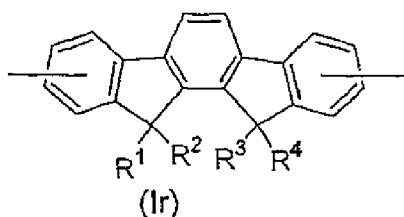
CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

Oligomer or polymer including the 1st repeating unit by which a formula (Ir) was replaced arbitrarily :

[Formula 1]



Among the formula, R^1 , R^2 , R^3 , and R^4 which may be the same or different may be connected in order to be independently chosen from hydrogen or a substituent and for two or more [of R^1 , R^2 , R^3 , and R^4] to form a ring.

[Claim 2]

The oligomer according to claim 1 or polymer independently chosen from a group which each R^1 , R^2 , R^3 , and R^4 become from alkyl replaced arbitrarily, alkoxy **, aryl, or heteroaryl.

[Claim 3]

The oligomer according to claim 1 or 2 or polymer whose at least one of R^1 , R^2 , R^3 , and the R^4 is the C_{1-20} alkyl which was replaced arbitrarily, and which was replaced phenyl or arbitrarily.

[Claim 4]

The oligomer according to claim 3 or polymer from which at least one of R^1 , R^2 , R^3 , and the R^4 differs in at least one of other R^1 , R^2 , R^3 , and the R^4 .

[Claim 5]

Oligomer or polymer given in any 1 paragraph of claims 1 thru/or 4 connected by the 1st repeating unit passing at least 2- and 9-.

[Claim 6]

Oligomer or polymer given in any 1 paragraph of claims 1 thru/or 5 in which oligomer or polymer includes the 2nd repeating unit

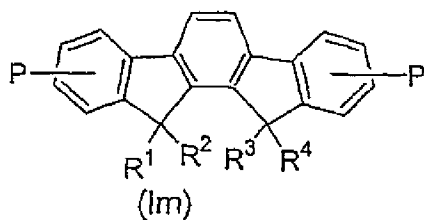
[Claim 7]

aryl in which the 2nd repeating unit was replaced arbitrarily, heteroaryl, and doria — the oligomer according to claim 6 or polymer chosen from a reel amine repeating unit.

[Claim 8]

A monomer by which a formula (Im) was replaced arbitrarily :

[Formula 2]



R^1 , R^2 , R^3 , and R^4 which may be the same or different, it may be connected in order to be independently chosen from hydrogen or a substituent and for two or more [of R^1 , R^2 , R^3 , and R^4] to form a ring —; — P expresses each the basis which can be polymerized.

[Claim 9]

The monomer according to claim 8 to which P expresses each a leaving group which can participate in a polycondensation mediated with metal of a variable oxidation state.

[Claim 10]

P halogen each; a reactant boron group chosen from basis (Z is chosen from basis which consists of alkyl and aryl which were replaced arbitrarily); or a boron acid, boron ester, or borane of formula $\text{O}-\text{SO}_2-\text{Z}$, the monomer according to claim 9 chosen independently, ** et al.

[Claim 11]

A method for preparing oligomer or polymer which includes oligomerization or a polymer-ized process for a monomer of a statement in any 1 paragraph of claims 8 thru/or 10.

[Claim 12]

A method for preparing oligomer according to claim 11 or polymer by which P is halogen or a basis of formula $\text{O}-\text{SO}_2-\text{Z}$ each independently, and a monomer of a formula (Im) is subordinate during existence of a nickel complex catalyst at oligomerization or claim 10 polymer-ized.

[Claim 13]

a monomer of a formula (Im) sets during existence of a palladium complex catalyst and a base — the 2nd aromatic monomer and oligomerization — or — being polymer-ized — and

a. P is the same or different each, and the 2nd monomer contains two reaction groups independently chosen from halogen and a basis of formula $\text{O}-\text{SO}_2-\text{Z}$ including a reactant boron group — or

b. The 2nd monomer contains two same or different reactant boron groups, including P halogen each or a basis of formula $\text{O}-\text{SO}_2-\text{Z}$ independently,

A method for preparing the polymer according to claim 11 subordinate to claim 10.

[Claim 14]

A way for preparing oligomer according to claim 11 or polymer subordinate to claim 10 one P is a reactant boron group, and P of another side is halogen or a basis of formula $\text{O}-\text{SO}_2-\text{Z}$.

[Claim 15]

An optical device which contains oligomer or polymer of a statement in any 1 paragraph of claims 1 thru/or 7.

[Claim 16]

The optical device according to claim 15 arranged between the 1st electrode for pouring of an electric charge career of the 1st type of oligomer or polymer, and the 2nd electrode for pouring of an electric charge career of the 2nd type.

[Claim 17]

A switching device which contains oligomer or polymer of a statement in any 1 paragraph of claims 1 thru/or 7.

[Claim 18]

The 1st side and 2nd side. A gate electrode arranged on the 1st [of an insulator; insulator which it has] side; a drain electrode and a source electrode which have been arranged on oligomer given in any 1 paragraph of claims 1 thru/or 7 arranged on the 2nd [of an insulator] side or polymer; and oligomer, or polymer. An included field effect transistor.

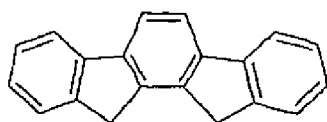
[Claim 19]

An integrated circuit containing the field effect transistor according to claim 18.

[Claim 20]

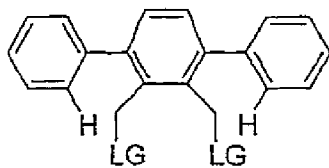
How to form a compound in which formula (I) including a process of being desorbed from LG-H was replaced arbitrarily from a compound in which a formula (Ip) was replaced arbitrarily :

[Formula 3]



(I)

[Formula 4]



(Ip)

Among a formula, each LG is the same or different, and expresses a leaving group.

[Claim 21]

A method given [each / LG] in hydroxy ***** claim 20.

[Claim 22]

A method according to claim 20 or 21 by which desorption is performed during existence of acid.

[Claim 23]

A way according to claim 21 acid is polyphosphoric acid.

[Claim 24]

A method given in any 1 paragraph of claims 20 thru/or 23 including further process of providing the basis P which can polymerize to each of a phenyl ring of the outside of a compound of formula (I) or (Ip).

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[Field of the Invention]

[0001]

This invention relates to the use in the electron and optical device of semiconductor oligomer and polymer, its composition, and a thin film.

[Background of the Invention]

[0002]

Semiconductor organic materials are attracting the processability which can be chosen by the structure of organic materials, and the optical and big interest for electronic character of the wide range.

[0003]

Such one application of material is Adv. Mater. 1998 and 10 especially, for example. It is in a switching device as an organic field effect transistor as indicated to (5) and 365-377. The photoelectricity device (an organic light-emitting device or "OLED") which uses the semiconductor organic materials for luminescence has other application, or it is used as the photoelectric cell or the active ingredient of a photodetector ("photoelectromotive-force" device). In the essential structure of these devices, the semiconductor organic layer is pinched between the anodes for making an organic layer pour in or receive the cathode and positive charge career (hole) for making an organic layer pour in or receive a negative charge career (electron). In organic electroluminescence device, an electron and a hole are injected into the layer of an electroluminescence semiconductor material, and the exciton which these join together and causes radiation collapse is produced. A hole is poured into the highest occupied molecular orbital (HOMO) of electroluminescence material from an anode. An electron is poured into the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) of electroluminescence material from a cathode. In WO 90/13148, an organic luminescent material is polymer (p-phenylenevinylene) ("PPV"), i.e., poly. Generally the device of this classification is known as a polymer light-emitting device (PLED). In US4,539,507, an organic luminescent material is the classification known as a low molecule material, for example (8-hydroxyquinoline), aluminum, ("Alq₃").

[0004]

One substitution of PPV is Polyful Oren connected by the 2 or 7th place indicated by EP0842208 which attracted attention for the advantage of solution processability called the stability of ink jet printing. The fluorene monomer which has a suitable leaving group tends to receive Suzuki or the Yamamoto polymerization. Especially the Suzuki polymerization enables sufficient control of position regularity (that is, sufficient control of the character of polymer is enabled). Therefore, a fluorene repeating unit can be used as a "building block" which makes the copolymer which has the charge transport and/or the quality of radioactivity of the wide range.

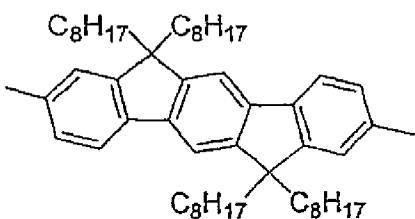
[0005]

However, the disadvantage of a large number incidental to Polyful Oren existed, and the research for substitute electron transportation and a light emitting unit was drawn by this. These disadvantages include the fact that human eyes do not happen in the field of an electromagnetic spectrum with the most sensitive luminescence, when blue light arises from polymer based on a fluorene, including Polyful Oren's tendency to condense.

[0006]

One substitution of a fluorene repeating unit is Macromolecules 2000 and 33, for example. (6), 2016- They are 2020 and Advanced Materials, 2001,13, and the trans-indeno fluorene repeating unit (shown below) currently indicated by 1096-1099. Polymer including a tetraoctyl trans-indeno fluorene unit is indicated as what has the luminous wavelength which draws the blue light which suited the susceptibility of human eyes, and which carried out the bathochromic shift.

[Formula 1]



[0007]

However, poly (trans-indeno fluorene) has conductivity lower than corresponding Polyful Oren.

[0008]

Therefore, the purpose of this invention is to provide the repeating unit which has an advantage of the trans-indeno fluorene which exceeds a fluorene, without undergoing the deficit of conductivity.

[Summary of Invention]

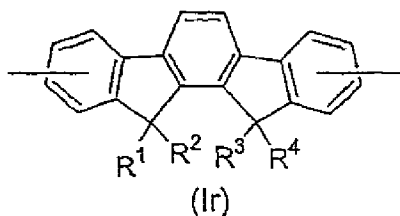
[0009]

this invention person found out oligomer including a cis-indeno fluorene repeating unit or polymer being equal to a surprising thing as compared with corresponding oligomer or polymer including a fluorene repeating unit, or having better conductivity. this invention person found out that oligomer including a cis-indeno fluorene repeating unit or polymer was shifted to a surprising thing blue as compared with corresponding oligomer or polymer including a trans-indeno fluorene repeating unit.

[0010]

According to this, this invention provides oligomer or polymer including the 1st repeating unit by which the formula (Ir) was replaced arbitrarily in the 1st side.

[Formula 2]



[0011]

Among the formula, R^1 , R^2 , R^3 , and R^4 which may be the same or different may be connected, in order that it may be independently chosen from hydrogen or a substituent and two or more R^1 , R^2 , R^3 , and R^4 may form a ring.

[0012]

If R^1 , R^2 , R^3 , and a R^4 group are arranged to the side with the same backbone of a repeating unit, without being bound to all theories, When it compares with the trans-indeno fluorene repeating unit which has two substituents in the opposite hand of the backbone with two substituents at one repeating unit side, it is possible that the contiguity packing of oligomer or polymer containing the backbone to which the conductivity which improved is led becomes possible. this invention person found out that torsion with a three-dimensional interaction small in the repeating unit of a formula (Ir) considered to be the cause between basis R^1 , R^2 , basis R^3 , and R^4 existed. Into a corresponding trans-indeno fluorene repeating unit, this torsion not existing gives the tendency which is hard to condense per cis-indeno fluorene of a formula (Ir) compared with a corresponding trans-indeno fluorene unit. Finally, this torsion shifts the luminescent color of oligomer or polymer including the repeating unit of formula (I) blue, when it compares with oligomer or polymer including the repeating unit of a trans-indeno fluorene again.

[0013]

Specific substituent R^1 , R^2 , R^3 , and R^4 can embellish the character of a repeating unit, and, so, can embellish the

character of polymer, such as solubility, electron affinity, or glass transition temperature (T_g). Therefore, each R^1 , R^2 , R^3 , and R^4 are independently chosen from the group which consists of the alkyl replaced arbitrarily, alkoxy **, aryl, or heteroaryl. At least one of R^1 , R^2 , R^3 , and the R^4 is the C_{1-20} alkyl which was replaced arbitrarily and which was replaced phenyl or arbitrarily more preferably.

[0014]

Especially a desirable substituent C_{1-20} alkyl or alkoxy ** as a soluble substituent. As the alkyl which branched off especially, or n -alkyl, for example, an n -octyl; T_g rise group, The phenyl replaced arbitrarily or oligo phenyl (for example, biphenyl or a terphenyl), The phenyl replaced by the alkyl or ARUKOKISHI for raising phenyl and solubility which are not replaced in particular, To phenyl; and the replaced electron deficiency nature which were replaced by the fluorine for improving an electron affinity, fluoro alkyl, and perfluoroalkyl, arbitrarily And TEROARIRU, It is especially pyridine, pyrimidine, and triazine (each of these may not be replaced by the substituent mentioned as a substituent about the above-mentioned phenyl, or may be replaced).

[0015]

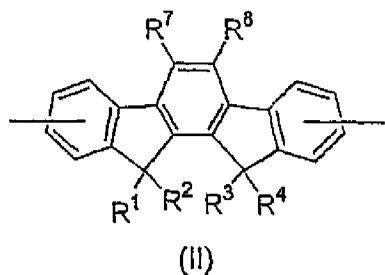
Probably, the asymmetry in polymer will be desirable in order to minimize the possibility of condensation.

Therefore, as for at least one of R^1 , R^2 and R^3 and R^1 of others [one / at least] of R^4 , R^2 , R^3 , and the R^4 , differing is preferred. In one especially desirable embodiment, both R^1 and R^2 are the alkyls replaced arbitrarily, and both R^3 and R^4 are the aryls replaced arbitrarily. In other especially desirable embodiments, both R^1 and R^3 are the alkyls replaced arbitrarily, and both R^2 and R^4 are the aryls replaced arbitrarily.

[0016]

Suitable selection of four substituent R^1 , R^2 , R^3 , and R^4 enables bigger control than that of the character of oligomer or polymer, when it compares with the corresponding fluorene in which the position of such two substituents only exists. The substituent of one or more phenyl groups of the repeating unit of a formula (Ir) can attain the further ornamentation of the character of the repeating unit of this invention. Preferably, said substituent takes the gestalt of the repeating unit of formula (II). :

[Formula 3]



[0017]

At least one of R^7 and the R^8 expresses a substituent among a formula, and R^7 and R^8 may become together and may form a ring.

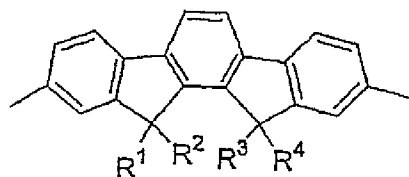
[0018]

In one desirable embodiment, both R^7 and R^8 are substituents, and the same or different. Desirable substituent R^7 and R^8 , It is the alkyl replaced arbitrarily, alkoxy **, aryl, or heteroaryl, and; especially desirable substituent R^7 , and R^8 are as R^1 , R^2 , R^3 , and R^4 having been indicated to ****.

[0019]

Preferably, it lets at least 2- and 9- pass, and the 1st repeating unit is connected, as shown below (it is for this making conjugate through a repeating unit the maximum).

[Formula 4]



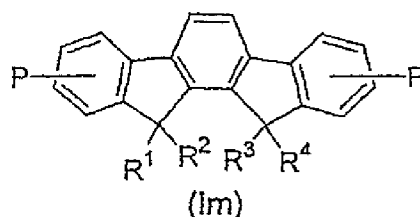
[0020]

Polymer by this invention can be made into a homopolymer or a copolymer. When polymer is a copolymer, the character of the wide range can be accessed by suitable selection of the repeating unit of one or more copolymers. Therefore, oligomer or polymer includes the 2nd repeating unit preferably. Preferably, the 2nd repeating unit contains the aryl group which carried out conjugate to the 1st repeating unit directly. the aryl in which the 2nd repeating unit was replaced arbitrarily more preferably, heteroaryl, and doria — it is chosen from a reel amine repeating unit.

[0021]

In the 2nd side, this invention provides the monomer by which the formula (Im) was replaced arbitrarily. :

[Formula 5]



[0022]

R^1 , R^2 , R^3 , and R^4 which may be the same or different among a formula, It may be connected, in order that it may be independently chosen from hydrogen or a substituent and two or more R^1 , R^2 , R^3 , and R^4 may form a ring, and; and the basis which P can polymerize each are expressed.

[0023]

Advantageous polymerization art includes Suzuki and the Yamamoto polymerization which are performed via "metal insertion" which inserts the metal atom of a metal complex catalyst between the aryl group of a monomer, and a leaving group. Therefore, P expresses each the leaving group which can participate in the polycondensation mediated with the metal of a desirable variable oxidation state.

[0024]

Preferably, a polycondensation is mediated by metal insertion.

[0025]

the reactant boron group with which P was preferably chosen each from basis (Z is chosen from basis which consists of alkyl and aryl which were replaced arbitrarily); or the boron acid, boron ester, or borane of halogen; type-O-SO₂-Z — it is chosen independently [**]. Desirable halogen is bromine, chlorine, and iodine.

It is bromine more preferably.

[0026]

In the 3rd side, this invention provides the process for preparing oligomer or polymer which includes oligomerization or the polymer-ized process for the monomer by the 2nd side of this invention.

[0027]

In a 1st desirable embodiment of the 3rd side, P is halogen or a basis (Z is chosen from the basis which consists of the alkyl and aryl which were replaced arbitrarily) of formula-O-SO₂-Z each independently.

and — setting the monomer of a formula (Im) during existence of a nickel complex catalyst — oligomerization — or it is polymer-ized.

[0028]

setting the monomer of a formula (Im) during existence of a palladium complex catalyst and a base in a 2nd desirable embodiment of the 3rd side — the 2nd aromatic monomer and oligomerization — or — being polymer-ized — and

(a) P is the same or different each, and the 2nd monomer contains two reaction groups independently chosen from halogen and the basis of formula-O-SO₂-Z including a reactant boron group — or

(b) As for each P, the 2nd monomer contains two same or different reactant boron groups, including halogen or the basis of formula-O-SO₂-Z independently.

[0029]

In a 3rd desirable embodiment of the 3rd side, one P is a reactant boron group, and P of another side is halogen or a basis of formula-O-SO₂-Z.

[0030]

In the 4th side, this invention provides the optical device containing the 1st oligomer or polymer by the side of this invention. Preferably, oligomer or polymer is arranged between the 1st electrode for pouring of the electric charge career of the 1st type, and the 2nd electrode for pouring of the electric charge career of the 2nd type.

[0031]

In addition to the applicability to optical devices, such as OLED or a photoelectromotive-force device, oligomer or polymer by this invention can be used into a switching device. According to this, this invention provides the switching device containing the 1st oligomer or polymer by the side of this invention in the 5th side. In a desirable embodiment, this side of this invention, The 1st side and 2nd side. The gate electrode arranged on the 1st [of the insulator; insulator which it has] side; the drain electrode and source electrode which have been arranged on oligomer by the 1st side of this invention arranged on the 2nd [of an insulator] side or polymer; and oligomer, or polymer. The included field effect transistor is provided.

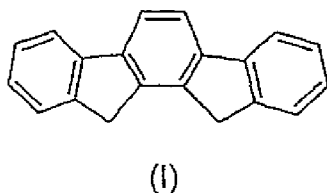
[0032]

In the 6th side, this invention provides the integrated circuit containing the field effect transistor by the 5th side of this invention.

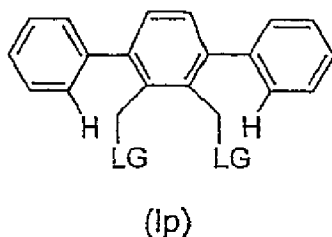
[0033]

In the 7th side, this invention provides the A method for forming the compound in which formula (I) was replaced arbitrarily including the process of being desorbed from LG-H from the compound in which the formula (Ip) was replaced arbitrarily. :

[Formula 6]



[Formula 7]



[0034]

Among a formula, each LG is the same or different, and expresses a leaving group.

[0035]

A suitable leaving group contains halide, $-OR$, $-SR$, $-OSO_2R$, and $-NR_2$ (R expresses each independently hydrogen, the alkyl replaced arbitrarily, or aryl). Preferably, each LG is hydroxy *****.

[0036]

Preferably, said desorption is performed during existence of acid.

[0037]

Preferably, acid is polyphosphoric acid.

[0038]

Preferably, this method includes the further process of providing the basis P which can polymerize to each of the phenyl ring of the outside of the compound of formula (I) or (Ip).

[Detailed Description of the Invention]

[0039]

Oligomer and polymer by this invention can be used as electron transportation with the solution processability in an organic light-emitting device, hole transportation, and/or a luminescent material. Although this invention is explained below about polymer, it will be understood that the feature indicated in this specification can be applied equally to oligomer.

[0040]

The Suzuki polymerization said polymer was indicated to be, for example to WO 00/53656, and WO03/048225, And for example, T. Yamamoto and "Electrically. Conducting And Thermally. Stable. π -Conjugated Polyarylens Prepared by Organometallic Processes", Progress inPolymer Science 1993,17, 1153-1205. Or it can prepare by the Yamamoto polymerization which was indicated to WO04/022626. For example, in composition of straight chain polymer by the Yamamoto polymerization, the monomer which has the two reactivity halide group P is used. Similarly, according to the method of the Suzuki polymerization, at least one reaction group P is a reactant boron group.

[0041]

The Suzuki polymerization uses $Pd(0)$ complex or $Pd(II)$ salt. $Pd(0)$ complex is preferred. Especially $Pd(0)$ complex has at least one phosphine ligand, for example, $Pd(Ph_3P)_4$. The Suzuki polymerization is performed during existence of a base (for example, sodium carboxylate) or an organic base (for example, carboxylic acid tetraethylammonium).

[0042]

The Yamamoto polymerization uses nickel (0) complex (0), for example, bis(1,5-cycloocta dienylnickel).

[0043]

The Suzuki polymerization can be used in order to prepare position regularity, a block, and a random copolymer. One reaction group P of especially a homopolymer or a random copolymer is halogen.

And when the reaction group P of another side is a reactant boron group, it can prepare.

Instead, both the reaction groups of the 1st monomer of a block or position regularity, especially AB copolymer are boron.

And when both the reaction groups of the 2nd monomer are halide, it can prepare.

[0044]

During one or more existence of comonomer, the monomer by this invention may polymerize, in order to form a

copolymer in order to form a homopolymer even if it polymerizes independently or. ; outlined below about the possible copolymer repeating unit (co-repeat units) derived from such comonomer — each of the copolymer repeating unit of these, Probably, it will be appropriate that it may be derived from the comonomer containing the basis which was independently chosen from halogen (preferably chlorine, bromine, or iodine, more preferably bromine), the boronic acid group, the boron ester group, and the borane group, and in which two polymerizations are possible.

[0045]

As a substitute of the halogen indicated to ****, leaving groups, such as tosylate, mesylate, and triflate, can be used, for example.

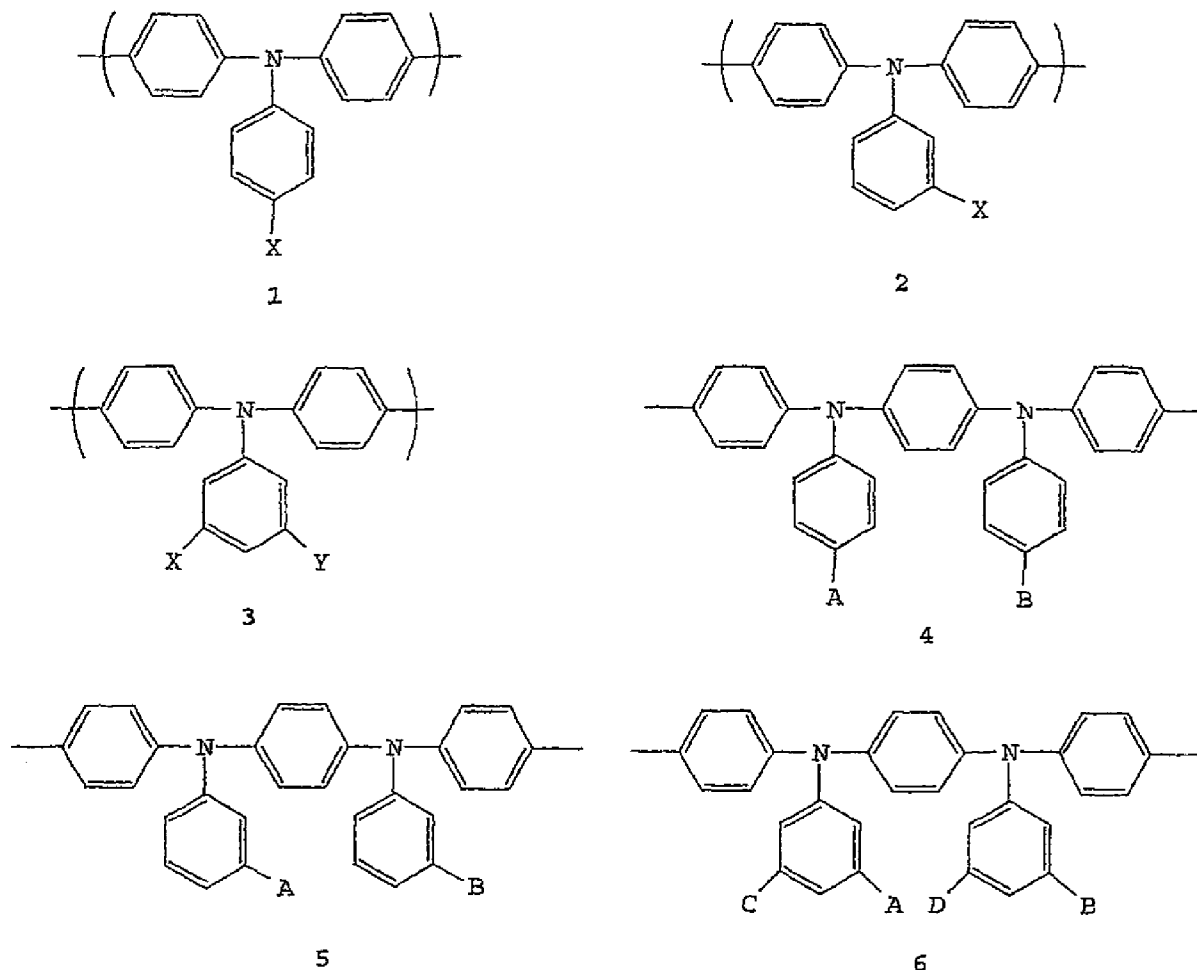
[0046]

When polymer by this invention is a copolymer, one classification of a copolymer repeating unit, An arylene repeating unit, the fluorene repeating unit currently especially indicated by :J. Appl. Phys. 1996, 79, and 1,4-phenylene repeating unit;EP 0842208 that are indicated by 934, For example, Macromolecules 2000 and 33 They are (6), the trans-indeno fluorene repeating unit currently indicated by 2016-2020, and the spirobifluorene repeating unit currently indicated by for example, EP 0707020. Each of these repeating units is replaced arbitrarily. The example of a substituent contains, the substituent, for example, the tert-butyl, for raising the glass transition temperature (T_g) of polymer called electron withdrawing group; and bulky groups, such as C₁₋₂₀ alkyl or alkoxy ***** group; fluoride, nitro, or cyano.

[0047]

The further classifications of a desirable copolymer repeating unit are a repeating unit (for example, doria copolymer repeating unit containing a reel amine group) which contains one or two amino groups in the backbone of a repeating unit, and a repeating unit of the formulas 1-6 of especially the following. :

[Formula 8]



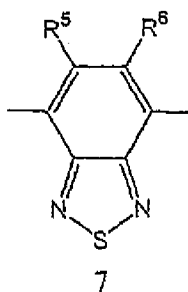
[0048]

X and Y may be the same or different, and are a substituent. A, B, C, and D may be the same or different, and are a substituent. As for one or more X, Y, A, B, C, and D, it is preferred to be independently chosen from the group which consists of alkyl, aryl, perfluoroalkyl, thio alkyl, cyano, alkoxy **, heteroaryl, alkyl aryl, and an arylated alkyl group. One or more X, Y, A, B, C, and D can be made into hydrogen. As for one or more X, Y, A, B, C, and D, it is preferred that an unreplaced isobutyl group, n-alkyl, and n-alkoxy **** are trifluoromethyl groups independently. It is because it is suitable for helping for these to choose a HOMO level and/or suitable for raising the fusibility of polymer.

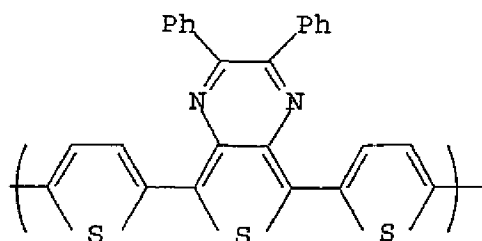
[0049]

Use of the trifluoromethyl group in this type of repeating unit is indicated in WO 01/66618. The further classification of a copolymer repeating unit A heteroaryl repeating unit, For example, 2,5-thienyl [which was replaced arbitrarily], pyridyl, Giadinh, triazine, azole, diazole, triazole, oxazol, or oxadiazole; or the unit of the following formulas 7-19 replaced arbitrarily is included. :

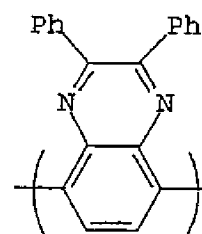
[Formula 9]



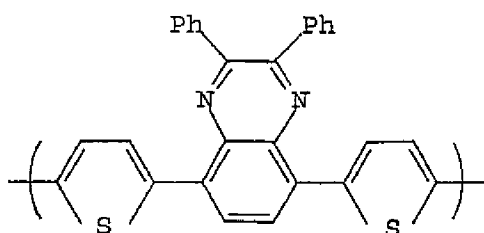
[0050]



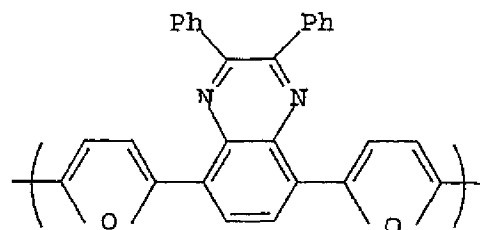
8



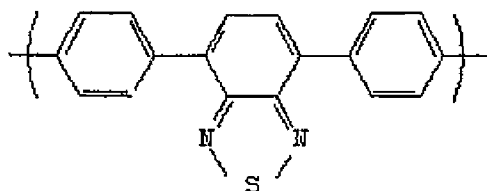
9



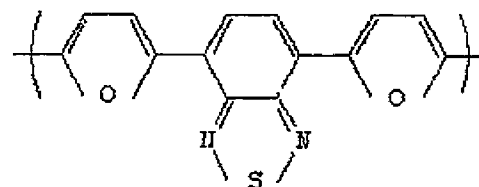
10



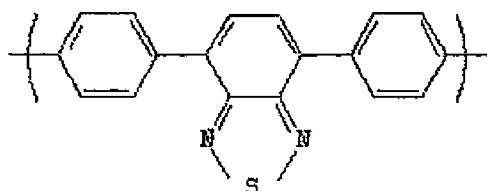
11



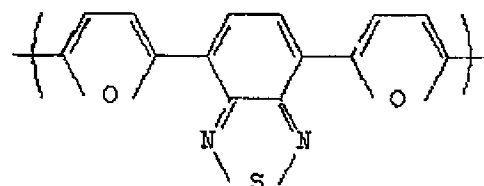
12



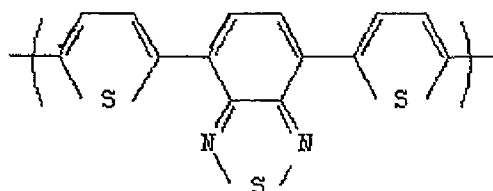
13



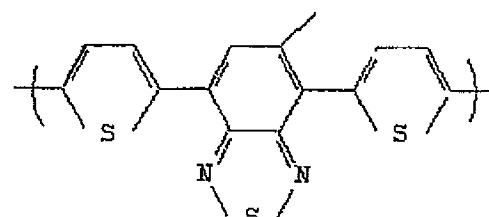
14



15

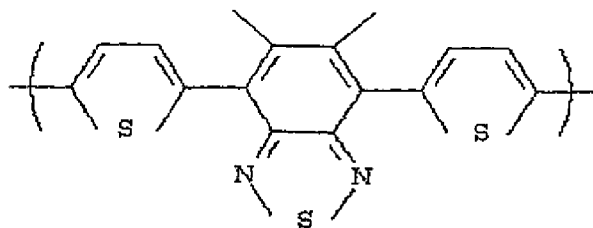


16

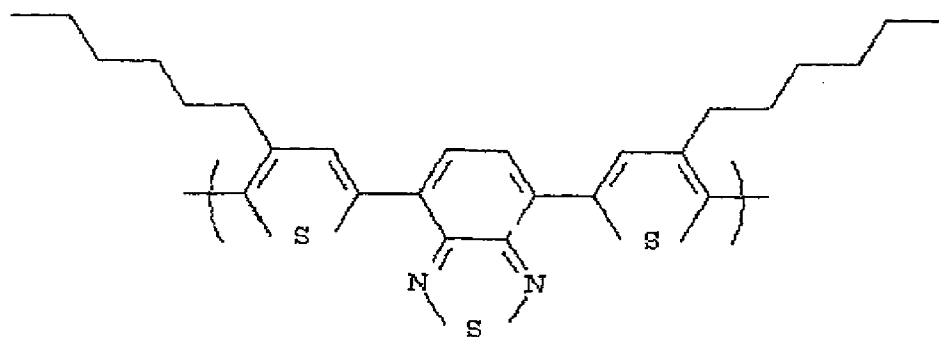


17

[0051]



18



19

[0052]

R^5 and R^6 are the substituents which were the same or different and became independent respectively among a formula. Preferably, one or more R^5 and R^6 can be chosen from hydrogen, alkyl, aryl, perfluoroalkyl, thio alkyl, cyano, alkoxy **, heteroaryl, alkyl aryl, or arylated alkyl. These bases are preferred for the same reason as having argued about above-mentioned X, Y, A, B, C, and D. R^5 and R^6 are the same because of a desirable practical reason.

[0053]

When used into OLED, polymer by this invention has at least one of hole transportation, electron transportation, and the quality of luminescence. When polymer has these one or more character, every [from which block copolymer differs] portion (pendant group indicated to the portion of the backbone of the polymer especially indicated to WO 00/55927, or WO 02/26859) can be provided with different character. Instead, when polymer of this invention has only one or two character of hole transportation, electron transportation, and luminescence, it can mix with one or more [which has one or more remaining required character as indicated to WO 99/48160] further polymer.

[0054]

The polymer prepared by this invention can be used as an activity material in arbitrary above-mentioned optical devices especially an electroluminescence device, and a photoelectromotive-force device (namely, a photodetector or a photoelectric cell). Such an optical device contains the substrate which has polymer arranged between the electrode which is tinged with positive charge, and the electrode which is tinged with a negative charge. The spin coating especially indicated in EP 0880303 in forming these devices, Art, such as dip coating and ink jet coating, the laser transfer indicated to EP 0851714, Polymer can be made to deposit from a solution by one with the arbitrary range of art including flexographic printing and screen printing and doctor blade coating.

[0055]

An optical device has humidity and a tendency sensitive to oxygen. According to this, a substrate has desirable good quality of barrier property for prevention of the import of the humidity to a device, and oxygen. Although a substrate is usually glass, a substitute substrate can be used for it when especially the pliability of a device is desirable. For example, the substrate can do things including the laminate sheet of the thin glass indicated in plastic [in US6268695 which indicates a substitute plastic and the substrate of a barrier layer], or EP 0949850, and a plastic.

[0056]

Although it is not indispensable, since existence of the layer of the charge of an organic hole injecting material on an anode assists pouring of the hole from an anode to the monolayer of semiconducting polymer, or a multilayer, it is desirable. The example of the charge of an organic hole injecting material contains the poly aniline indicated by PEDT/PSS [which was indicated by EP 0901176 and EP 0947123] or US 5723873 and US 5798170.

[0057]

A cathode is chosen so that an electron may be efficiently poured into a device. Therefore, a single conductive material like the layer of aluminum can be included. Instead, the bilayer of two or more metal, for example, the calcium indicated by WO 98/10621, and aluminum or the thin layer of dielectric materials called the lithium fluoride with which the electron injection indicated by WO 00/48258 is assisted can be included.

[0058]

A device is enclosed by the inclusion body for barring the import of humidity and oxygen preferably. A suitable inclusion body contains the film which has suitable quality of barrier property, such as the sheet of glass, for example, polymer of the substitution indicated by WO 01/81649, and a pile of a dielectric, or the airtight container indicated by WO 01/19142.

[0059]

In a practical OPUTO erection RONIKU device, at least one of the electrodes is translucent so that light can be absorbed (in the case of a photoactive device), or so that it can emanate (in the case of PLED). When an anode is transparent, it contains indium tin oxide typically. The example of the transparent cathode is indicated, for example in GB 2348316. It will be understood that all the electrodes may be made opaque when polymer of this invention is used in a switching device, for example, a field effect transistor.

[0060]

PLED can be used as a passive matrix or an active-matrix device.

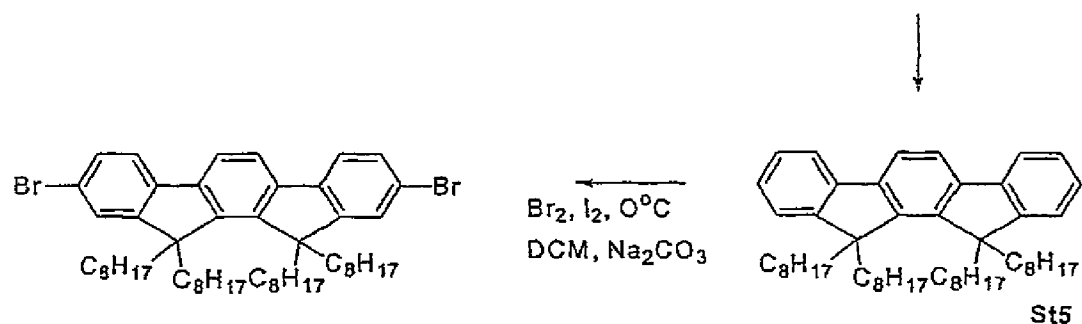
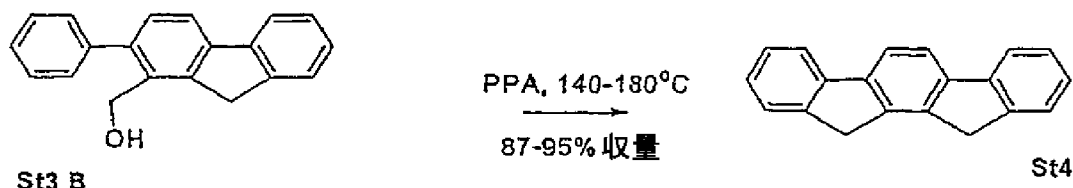
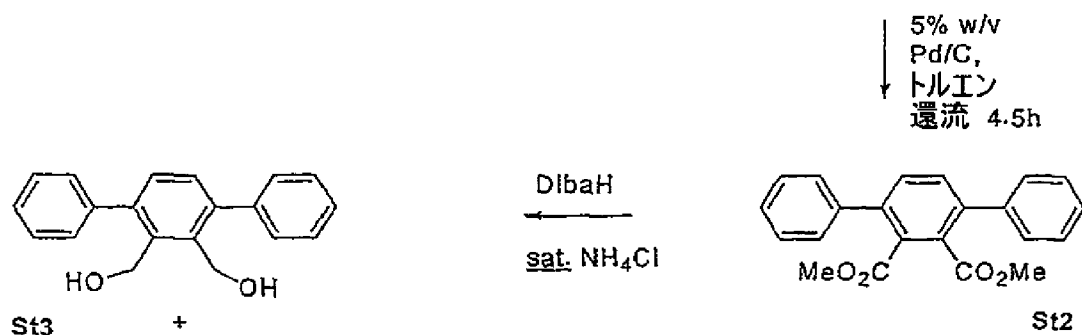
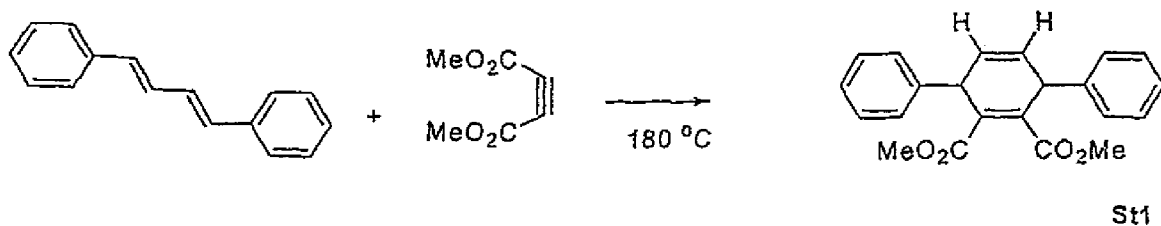
[0061]

Example

The example of a monomer

The monomer by this invention was prepared based on the next scheme. :

[Formula 10]

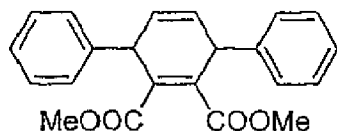


モノマー1

[0062]

Composition of diene and St1

[Formula 11]



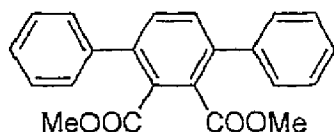
2L container was filled up with 1,4-diphenyl-1,3-butadiene (500 g, 2.42 moles) and dimethylacetylene dicarboxylate (378 g, 2.66 moles). Mixed liquor was heated, in order to add toluene (750 ml) and to perform reflux operation (diene dissolved at \geq with an oil bath temperature of 145 ** 90 **). Before cooling to a room temperature, reaction mixture was flowed back over 20 hours (all night). Toluene is evaporated, yellow / brown solid is obtained,

this is recrystallized from 2-propanol, and they are 780 g and 92.5%. The output of the request of a yield was acquired as a white solid. Peak m/z 348 with single GC-MS, ^1H NMR 3.54 (6H, s, $2\times\text{CH}_3$) which gave HPLC 99.3%, 4.47 (2H, s), 5.77 (2H, S), 7.24–7.34 (10H, m).

[0063]

Composition of terphenyl Cis-dimethyl ester and St2

[Formula 12]

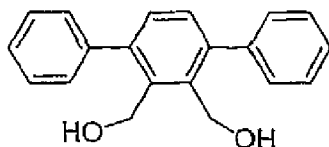


Palladium 10wt.% was added to the toluene (100 ml) solution of diene (the output of the stage 1, 10 g, 28.7mmol) on activated carbon (1.5 g, 10% wt). Reaction mixture was flowed back over 20 h (all night) (oil bath 130**). Before the heating filtration through the bulking agent of the cerite filter, reaction mixture was cooled gradually (80 **) and it diluted with toluene (100 ml). It washed with 500 ml of heating toluene of addition of a filter cake, and all the output was removed. Cooling of the filtration thing would crystallize a desired output as the white solid 7.75g and 78%. GC-MS $\geq 95\%$ and m/z 346; ^1H NMR 3.62 (6H, s, $2\times\text{CH}_3$), 7.36–7.45 (10H, m), 7.52 (2H, s).

[0064]

Composition of terphenyl Cis-diol, St3, and St3B

[Formula 13]



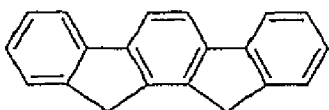
About the solution of the diester (10 g, 17.56mmol) in dichloromethane (130mL), it is diisobutyl. It added guttate over 1 hour in the solution of the aluminum hydride (inside 1M of hexane). The reaction was suspended 2 hours after churning at a room temperature, and the saturated solution of the aluminium chloride was filled with reaction mixed liquor. Dichloromethane extracted a desired output (20mL MeOH is added). The organic layer was dried (MgSO_4) and it was made to evaporate under the vacuum which gives the output of a 6.45 g (77% yield) request.

GC-MS checked 90% of conversion to diol, and 10% of start substance which remains. ^1H NMR 2.925 (2H, OH), 4.78 (4H, s, CH_2OH), 7.34–7.46 (12H).

[0065]

Composition of Cis indeno fluorene and St5

[Formula 14]



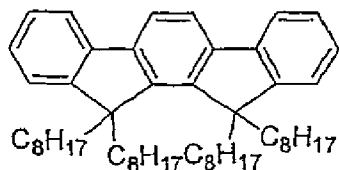
White dibenzyl alcohol (2.65 g, 9.1mmol) was added to polyphosphoric acid (12g), and was heated to 180 **. When it became this temperature, PPA became a fluid and white powder became yellow. Reaction mixed liquor was cooled to the room temperature, and it processed with the 10% solution of NaOH after that. A 2.213 g (95% yield) cis-indeno fluorene precipitated as gray / a white solid. GC-MS — the material of 98% of request, and 2% — it monocycle-izes — having had (St3B) — it was shown. ; ^1H NMR 3.95 (4 H) S, $\text{CH}_2\times 2$, 7.31 (2H, t, J7.2), 7.39 (2H,

t, J 7.2), 7.59(2H, d, J 8.0), 7.82 (2H, s), 7.83 (2H, d, J 7.2); ^{13}C NMR 35. 738, 118.954, 120.167, 125.374, 126.746, 127.089, 139.593, 141.057, 142.307, 143.306.

[0066]

Composition of St5

[Formula 15]

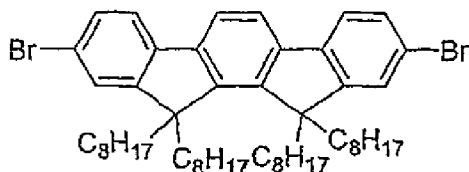


In the cooling (-78°C) solution of the cis-indeno fluorene (2 g, 7.9mmol) in THF (120mL), BuLi (2. 5M, 17.38mmol) was added. After completing addition, reaction mixed liquor was agitated over 2 more hours, and was warmed by -78°C to the room temperature after that. Reaction mixed liquor was again cooled to -78°C , and octylbromide (3.26 mL, 18.96mmol) was added. Reaction mixed liquor and all the lithiation and an alkylation process were repeated. [the room temperature] Reaction mixture was poured out on the mixed liquor of petroleum ether Et_2O , and it washed by H_2O . It isolated, the organic layer was dried (MgSO_4) and superfluous octylbromide / octane were removed using Kugel distillation (40°C , 10^{-2}mbar). GC-MS showed dialkyl and the output trialkyl-ized 15% 81%. It let a mixed output (1.34g) which isolated pass again for the lithiation-alkylation procedure. In order to acquire the output in which tetra-alkylation of the request was carried out, all the experiment procedures were repeated using 5.2 Eq further BuLi and 6-Eq octylbromide. The substance of a 1.069-g request was isolated and the rough product was used in the following stage. ^1H NMR 0.4–1.4 (30H), 2.2 (2H, td, J 4.4, 12.8), 2.4 (2H, td, J 4.4, 12.8), 7.26–7.33(6H, m), 7.70 (2H, d, J 7.6), 7.74 (2H, s); ^{13}C NMR 14.29, 22.84, 24.30, 29.68, 29.82, 30.32, 32.05, 40.88, 58.24, 119.05, 119.130, 121.78, 126.79, 127.24, 141.16, 142.30, 146.49, 150.98.

[0067]

Composition of the monomer 1

[Formula 16]

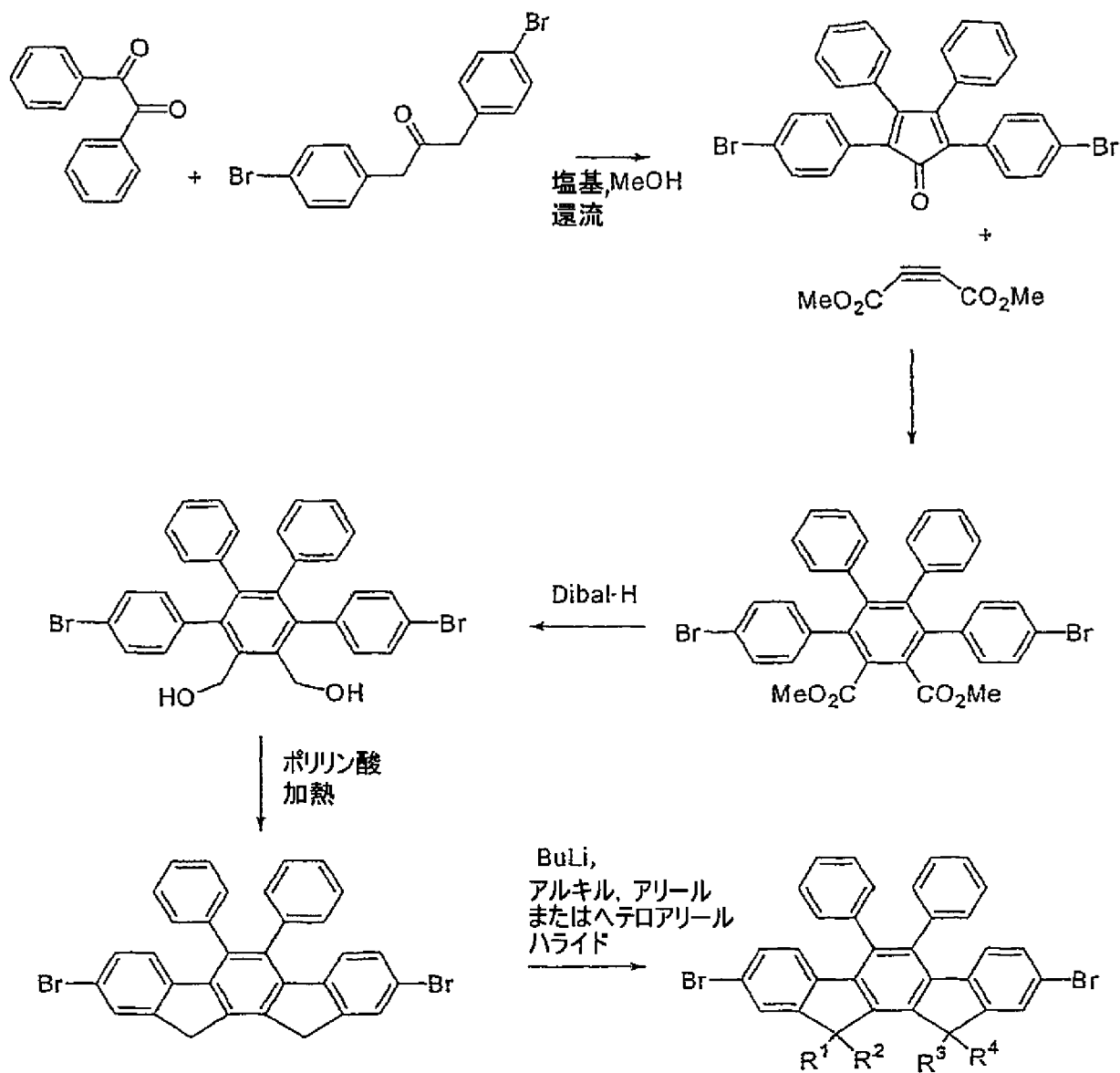


The solution of Na_2CO_3 (0.387 g) in H_2O (6 mL) was added to the 0°C solution of St5 (1.069g), and iodine (catalyst) in CH_2Cl_2 (25mL). Bromine (183microL) was added guttate after churning over for 5 minutes. Agitating reaction mixed liquor was continued over all night. Reaction mixture was processed with the sodium subsulfite solution (20mL) 10%. The organic layer was removed and it washed with water (2x20mL). Separate an organic layer from solution, and it was made to dry (MgSO_4), and was made to evaporate under a vacuum. Column chromatography eluate hexane was checked by GC-MS which gave 450 mg of 1 and the output brominated two times. This mixed liquor received bromination again.

[0068]

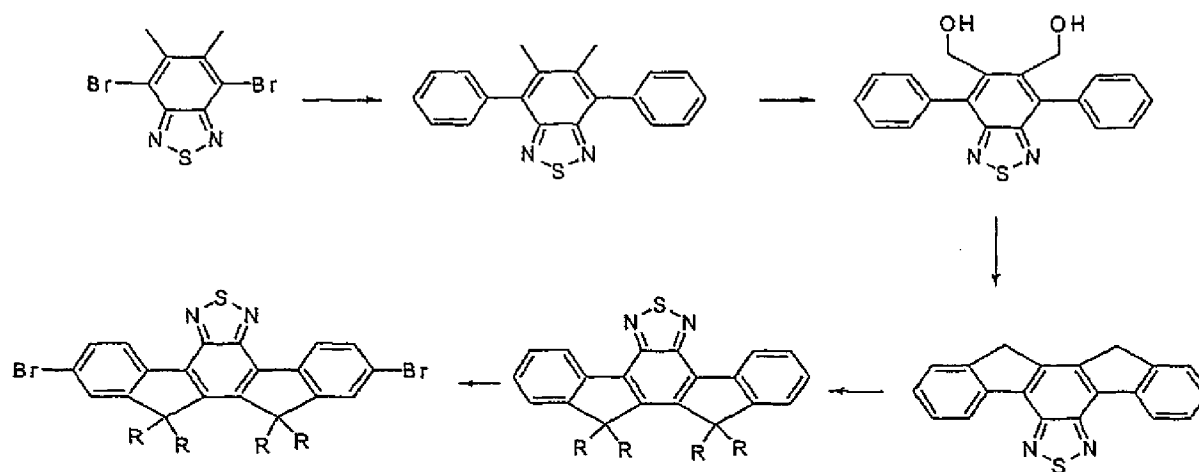
The indeno fluorene repeating unit which has a substituent was prepared based on the following schemes on the phenyl group of the center of a repeating unit. :

[Formula 17]



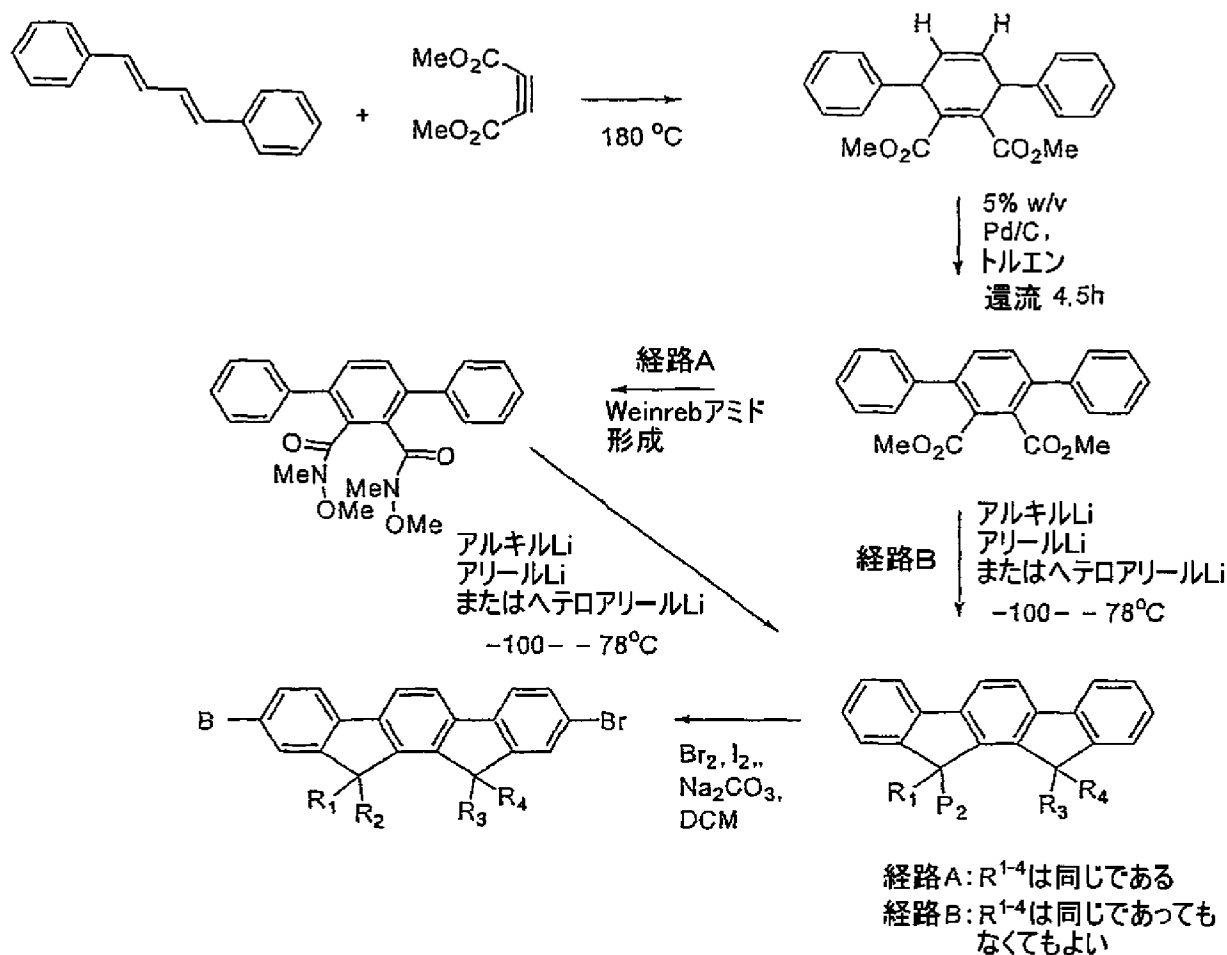
In addition to giving a substituent to a main ring, the ring of the center of a monomer may contain the condensed ring whose ring of a center which was indicated below is benzo thiadiazole. Suzuki coupling of a start dibromo compound and 2-Eq phenyl boron ester may perform the 1st process.

[Formula 18]



The cis-indeno fluorene monomer which has different substituent $R^1 - R^4$ at the end was prepared based on the following schemes. As shown in the scheme, 11 and the unsymmetrical substituent in the 12th place, Weinreb and Tetrahedron Letters 22 (39), Form 3815-3818 and amide which was indicated to 1981, and; amide, Make it react to 1 Eq of the 1st alkyl, aryl, or heteroaryl lithium, form ketone, and; ketone, It was finished by making it react to 1 Eq of the 2nd alkyl, aryl, or heteroaryl lithium (it differs from the 1st alkyl, aryl, or heteroaryl lithium).

[Formula 19]

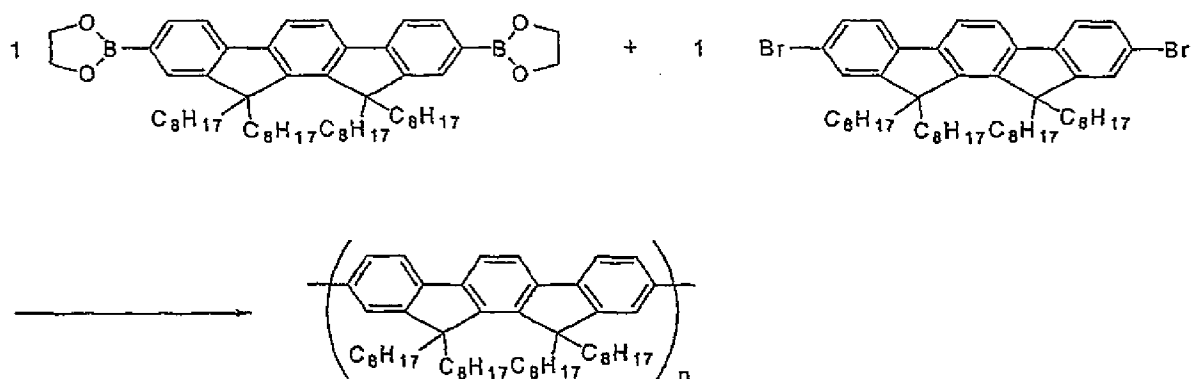


The example of polymer

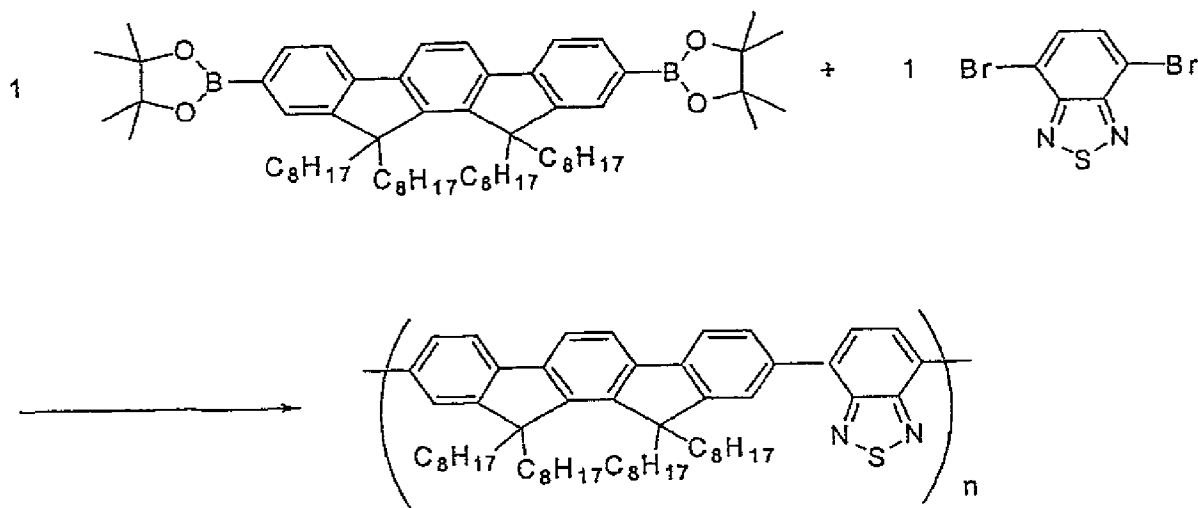
Polymer by this invention was prepared based on the method by the polymerization of the monomer shown below shown in WO 00/53656. Boron ester was derived from the monomer 1 based on the method shown in WO 00/53656.

[Formula 20]

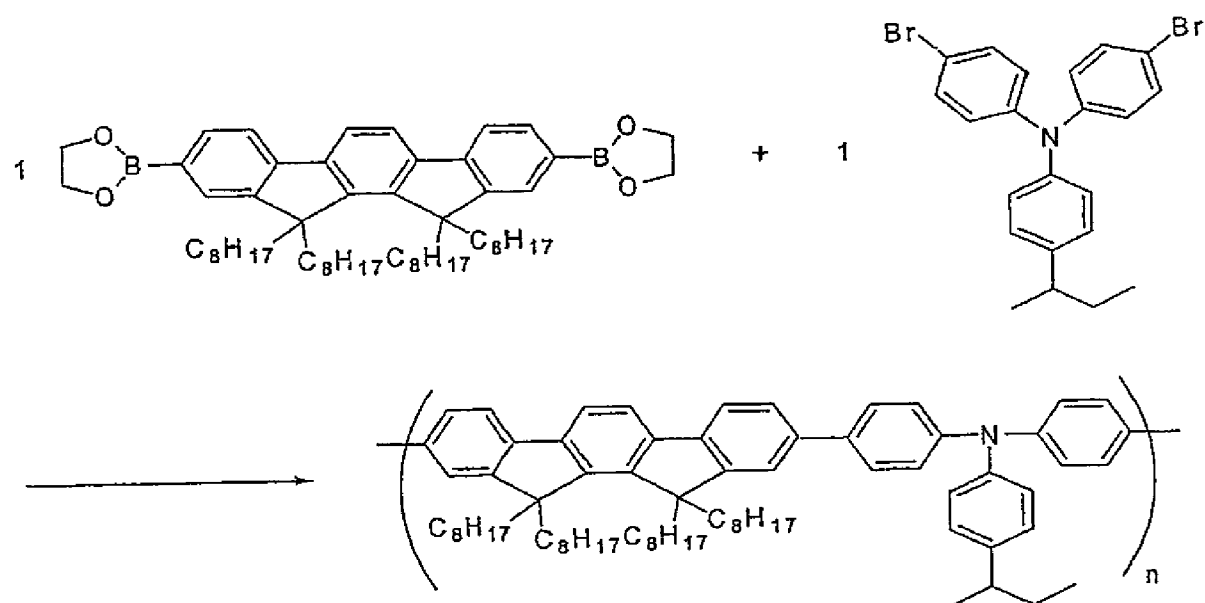
ポリマー１



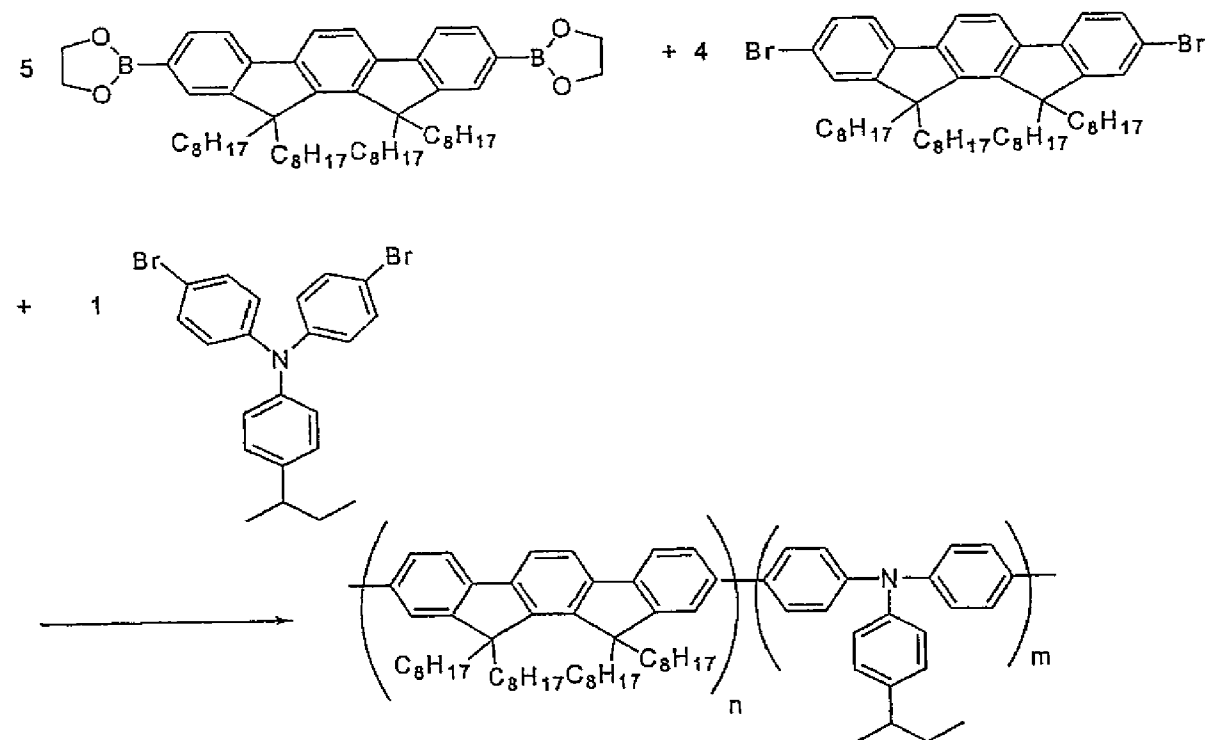
ポリマー２



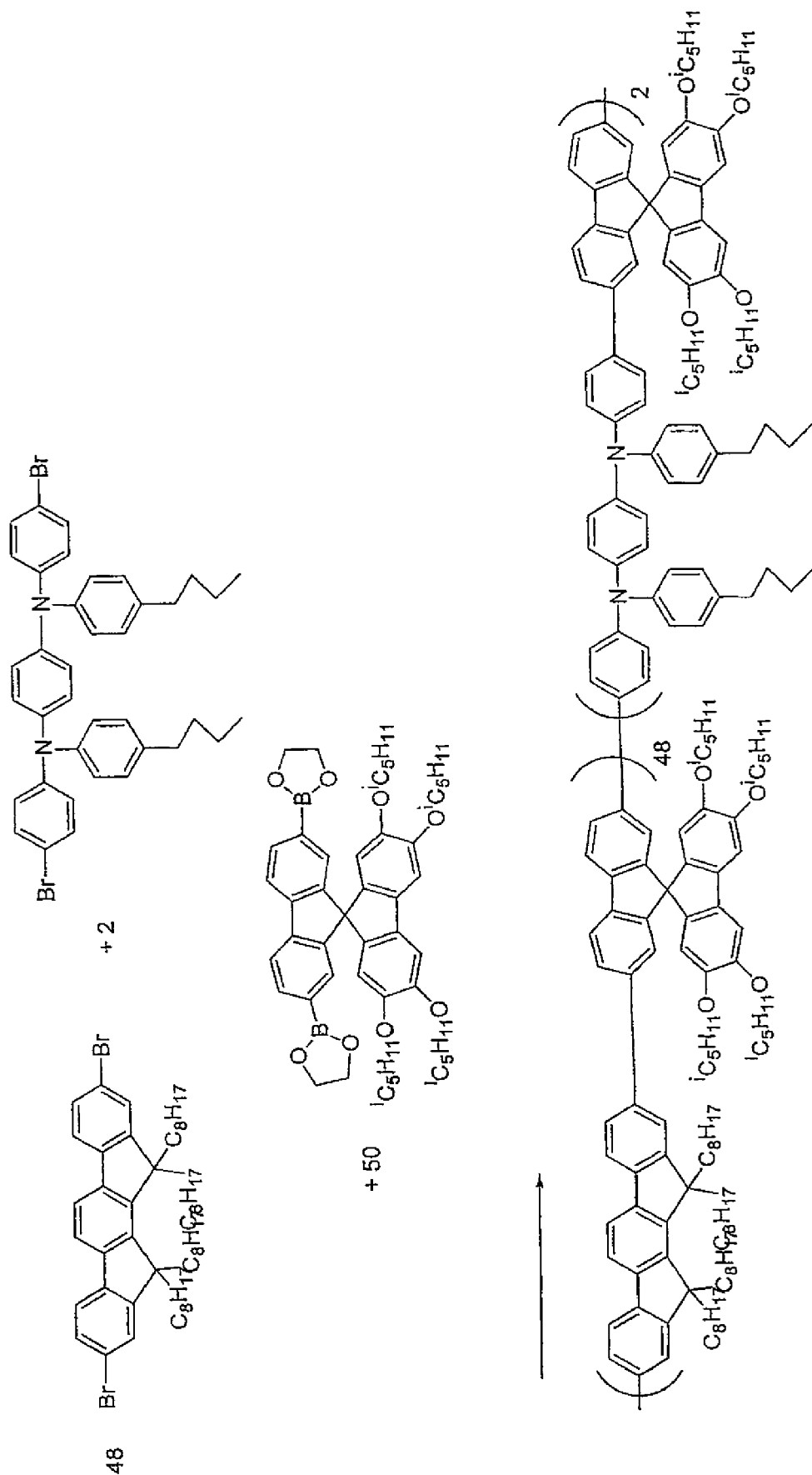
ポリマー3



ポリマー4



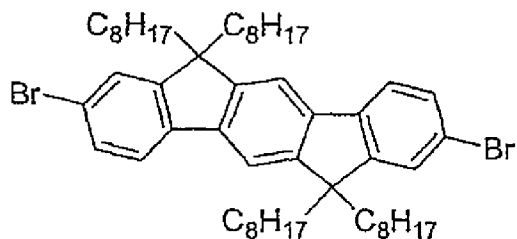
ポリマー5



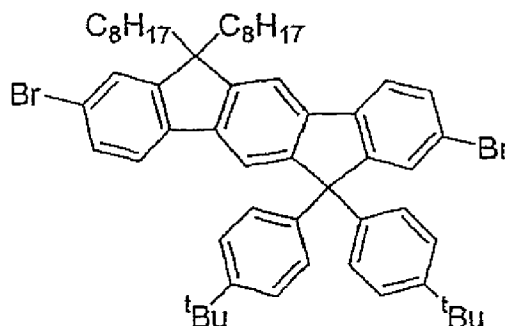
Except for the following trans-indeno fluorene monomers having been used at the place of the cis-indeno fluorene repeating unit by this invention for the comparative purpose, polymer was prepared like the above-mentioned polymer 5. :

[Formula 21]

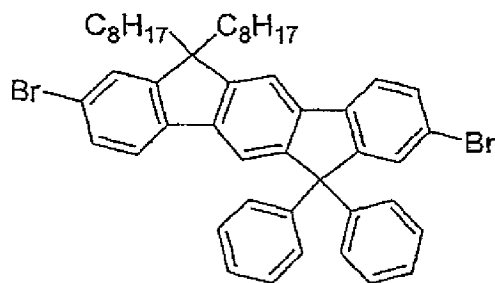
ポリマー6:



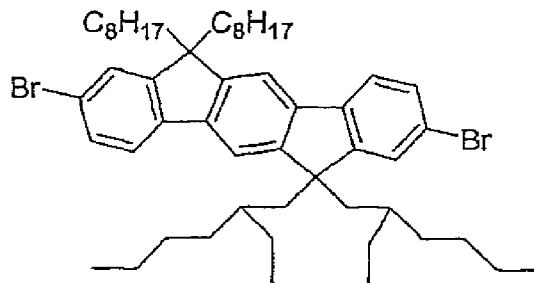
ポリマー7:



ポリマー8:



ポリマー9:



[0070]

The example of a device

On the indium tin oxide (available from Applied Films, Colorado, and USA) supported on the glass substrate, The poly (ethylene dioxythiophene) (PEDT/PSS) film {available from Bayer (registered trademark) and Baytron P (registered trademark)} was made to deposit by spin coating. It formed on the layer of PEDT/PSS by spin coating from the xylene solution containing the polymer 5 according an electroluminescence layer to this invention. The bilayer cathode of calcium/aluminum was deposited on the electroluminescence layer, and the device was encapsulated using the enclosure of the airtight metal which contains an available drier from Saes Getters SpA.

[0071]

For the comparative purpose, the same device was manufactured except for having used the polymer 6, 7, 8, and 9 of the comparison object for the place of the polymer 5. The performance of the device for the device prepared from such materials was summarized to the following table 1.

[Table 1]

表 1

ポリマー	CIE _x	CIE _y	100 cd/m ² でのV	800 cd/m ² からの 半減期 ¹	カラー シフト ²	ΔV ³	% Burn- in ⁴
5	0.16	0.17	4.3	120h	0.03	1.0	3%
6	0.17	0.22	5.7	140h	0.06	2.8	12%
7	0.16	0.19	5.1	46h	0.04	0.2	24%
8	0.17	0.23	5.4	35h	0.02	0.0	20%
9	0.17	0.22	5.4	70h	0.06	0.6	1%

¹ 半減期＝一定の電流で輝度が半分まで低下するのにかった時間。

² カラーシフトは半減期で測定され、開始カラーからの横方向の CIE_x 及び CIE_y シフトを考慮に入れながら、 $(\text{CIE}_x \text{ カラーシフト})^2 + (\text{CIE}_y \text{ カラーシフト})^2$ の平方根として測定された。

³ デバイスの半減期中の駆動電圧の変化。

⁴ Burn-in は、デバイスが駆動されたときに輝度のより緩やかな減衰によって追従される輝度の初期降下をいう。

[0072]

The polymer 5 by this invention gives the best performance from one end of the parameter of the measured range to the other so that it can grasp from Table 1. About most parameters, the example in which the polymer 5 is more remarkably [than polymer of comparison objects with arbitrary performance of the polymer 5] inferior also about the parameter of; remainder superior to comparative polymer does not exist.

[0073]

Although this invention has described the specific model embodiment, it will be understood that it is clear for a person skilled in the art that various ornamentation of the feature indicated by this specification, substitution, and/or its combination do not deviate from the pneuma and the range of this invention which were shown in the following claims.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

WRITTEN AMENDMENT

[Written amendment]

[Filing date]June 21 (2007.6.21), Heisei 19

[Amendment 1]

[Document to be Amended]Specification

[Item(s) to be Amended]0065

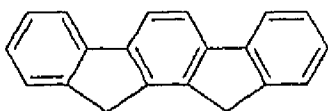
[Method of Amendment]Change

[The contents of amendment]

[0065]

Composition of Cis indeno fluorene and St4

[Formula 14]



White dibenzyl alcohol (2.65 g, 9.1mmol) was added to polyphosphoric acid (12g), and was heated to 180 **. When it became this temperature, PPA became a fluid and white powder became yellow. Reaction mixed liquor was cooled to the room temperature, and it processed with the 10% solution of NaOH after that. A 2.213 g (95% yield) cis-indeno fluorene precipitated as gray / a white solid. GC-MS — the material of 98% of request, and 2% — it monocycle-izes — having had (St3B) — it was shown. ; ¹H NMR 3.95 (4 H) S, CH₂x2), 7.31 (2H, t, J7.2), 7.39 (2H, t, J 7.2), 7.59(2H, d, J 8.0), 7.82 (2H, s), 7.83 (2H, d, J 7.2) ; ¹³CNMR 35. 738, 118.954, 120.167, 125.374, 126.746, 127.089, 139.593, 141.057, 142.307, 143.306.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2008-530254

(P2008-530254A)

(43) 公表日 平成20年8月7日(2008.8.7)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 G 61/02 (2006.01)	C O 8 G 61/02	4 J O 3 2
H O 1 L 51/05 (2006.01)	H O 1 L 29/28 1 O O A	5 F 1 1 O
H O 1 L 51/30 (2006.01)	H O 1 L 29/28 2 5 O G	
H O 1 L 29/786 (2006.01)	H O 1 L 29/78 6 1 8 B	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 32 頁)

(21) 出願番号	特願2006-516017 (P2006-516017)	(71) 出願人	597035528
(86) (22) 出願日	平成16年6月22日 (2004.6.22)		メルク パテント ゲーエムベーハー
(85) 翻訳文提出日	平成17年11月7日 (2005.11.7)		ドイツ国, D-64293 ダルムシュタット
(86) 国際出願番号	PCT/EP2004/006721		ド フランクフルター ストラッセ 25
(87) 国際公開番号	W02004/113412		O
(87) 国際公開日	平成16年12月29日 (2004.12.29)	(74) 代理人	100058479
(31) 優先権主張番号	03014042.0		弁理士 鈴江 武彦
(32) 優先日	平成15年6月23日 (2003.6.23)	(74) 代理人	100091351
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 河野 哲
		(74) 代理人	100088683
			弁理士 中村 誠
		(74) 代理人	100108855
			弁理士 蔵田 昌俊
		(74) 代理人	100075672
			弁理士 峰 隆司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマー

(57) 【要約】

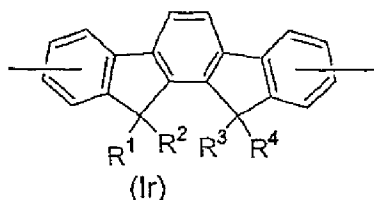
本発明は、新規な半導体オリゴマーおよびポリマー、その製造のためのプロセスおよび薄いフィルムの電子および光学デバイス、例えば有機発光ダイオード(OLED)および光起電力デバイス、例えば太陽電池および光検出器中でのその使用に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式(Ir)の任意的に置換された第1の繰り返し単位を含むオリゴマーまたはポリマー：

【化 1】



10

式中、同一または異なってもよい R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、水素または置換基から独立して選択され、かつ R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の2以上が環を形成するために連結されていてもよい。

【請求項 2】

各 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 が、任意的に置換されたアルキル、アルコキシ、アリール、またはヘテロアリールからなる群から独立して選択される請求項1に記載のオリゴマーまたはポリマー。

【請求項 3】

R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の少なくとも1つが、任意的に置換されたフェニルまたは任意的に置換された C_{1-20} アルキルである請求項1または2に記載のオリゴマーまたはポリマー。

20

【請求項 4】

R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の少なくとも1つが、他の R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の少なくとも1つとは異なる請求項3に記載のオリゴマーまたはポリマー。

【請求項 5】

第1の繰り返し単位が2-および9-位を介して連結される請求項1ないし4のいずれか1項に記載のオリゴマーまたはポリマー。

【請求項 6】

オリゴマーまたはポリマーが、第2の繰り返し単位を含む請求項1ないし5のいずれか1項に記載のオリゴマーまたはポリマー

30

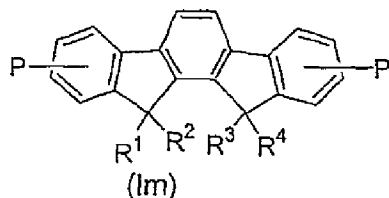
【請求項 7】

第2の繰り返し単位が、任意的に置換されたアリール、ヘテロアリールおよびトリアールアミン繰り返し単位から選択される請求項6に記載のオリゴマーまたはポリマー。

【請求項 8】

式(Im)の任意的に置換されたモノマー：

【化 2】



40

同一または異なってもよい R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、水素または置換基から独立して選択され、かつ R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の2以上が環を形成するために連結されていてもよく；各Pは重合可能な基を表わす。

【請求項 9】

各Pが、可変の酸化状態の金属によって仲介される重縮合に関与することができる脱離

50

基を表わす請求項 8 に記載のモノマー。

【請求項 10】

各 P が、ハロゲン；式 $-O-SO_2-Z$ の基 (Z は任意的に置換されたアルキルおよびアリールからなる基から選択される)；またはボロン酸、ボロンエステルまたはボランから選択された反応性ボロン基、から独立して選択される請求項 9 に記載のモノマー。

【請求項 11】

請求項 8 ないし 10 のいずれか 1 項に記載のモノマーをオリゴマー化またはポリマー化する工程を含む、オリゴマーまたはポリマーを調製するための方法。

【請求項 12】

各 P が独立してハロゲンまたは式 $-O-SO_2-Z$ の基であり、式 (Im) のモノマーがニッケル錯体触媒の存在中においてオリゴマー化またはポリマー化される、請求項 10 に従属する請求項 11 に記載のオリゴマーまたはポリマーを調製するための方法。

10

【請求項 13】

式 (Im) のモノマーが、パラジウム錯体触媒および塩基の存在中において第 2 の芳香族モノマーとオリゴマー化またはポリマー化され、かつ

a. 各 P は、同一または異なりかつ反応性ボロン基を含み、第 2 のモノマーは、ハロゲンおよび式 $-O-SO_2-Z$ の基から独立して選択される 2 つの反応基を含む、または

b. 各 P は、ハロゲンまたは式 $-O-SO_2-Z$ の基を独立して含み、第 2 のモノマーは、同一または異なる 2 つの反応性ボロン基を含む、

請求項 10 に従属する請求項 11 に記載のポリマーを調製するための方法。

20

【請求項 14】

一方の P が反応性ボロン基であり、かつ他方の P がハロゲンまたは式 $-O-SO_2-Z$ の基である、請求項 10 に従属する請求項 11 に記載のオリゴマーまたはポリマーを調製するための方法。

【請求項 15】

請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 項に記載のオリゴマーまたはポリマーを含む光学デバイス。

【請求項 16】

オリゴマーまたはポリマーが、第 1 のタイプの電荷キャリアの注入のための第 1 の電極と、第 2 のタイプの電荷キャリアの注入のための第 2 の電極との間に配置された請求項 15 に記載の光学デバイス。

30

【請求項 17】

請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 項に記載のオリゴマーまたはポリマーを含むスイッチングデバイス。

【請求項 18】

第 1 の側面と第 2 の側面とを有する絶縁体；絶縁体の第 1 の側面上に配置されたゲート電極；絶縁体の第 2 の側面上に配置された請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 項に記載のオリゴマーまたはポリマー；およびオリゴマーまたはポリマー上に配置されたドレイン電極およびソース電極を含む電界効果トランジスタ。

【請求項 19】

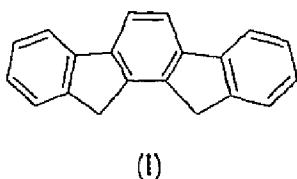
請求項 18 に記載の電界効果トランジスタを含む集積回路。

40

【請求項 20】

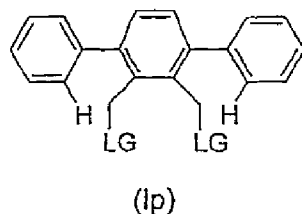
式 (Ip) の任意的に置換された化合物から LG-H を脱離する工程を含む、式 (I) の任意的に置換された化合物を形成する方法；

【化 3】



【化 4】

10



式中、各LGは、同一または異なり、かつ脱離基を表わす。

20

【請求項 2 1】

各LGが、ヒドロキシである請求項 2 0 に記載の方法。

【請求項 2 2】

脱離が、酸の存在中において行われる請求項 2 0 または 2 1 に記載の方法。

【請求項 2 3】

酸が、ポリリン酸である請求項 2 1 に記載の方法。

【請求項 2 4】

式(I)または(Ip)の化合物の外側のフェニル環の各々に重合可能な基Pを提供するさらなる工程を含む請求項 2 0 ないし 2 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

30

【発明の分野】

【0 0 0 1】

本発明は、半導体オリゴマーおよびポリマー、その合成、ならびに薄いフィルムの電子および光学デバイスにおけるその使用に関する。

【発明の背景】

【0 0 0 2】

半導体有機材料は、有機材料の構造によって選択することができるその加工性および広い範囲の光学および電子的性質のために大きな関心を集めている。

【0 0 0 3】

そのような材料の 1 つの応用は、特に、例えば Adv. Mater. 1998, 10 (5), 365-377 に記載されているように有機電界効果トランジスタとしてスイッチングデバイスにある。他の応用は、発光のための半導体有機材料を使用する光電氣的デバイス(有機発光デバイスまたは「OLED」)にあるかまたは光電池または光検出器(「光起電力」デバイス)の活性成分としてある。これらのデバイスの基本的構造では、半導体有機層が、負電荷キャリア(電子)を有機層に注入または受容させるためのカソードと正電荷キャリア(ホール)を有機層に注入または受容させるためのアノードとの間に挟まれている。有機エレクトロルミネッセンスデバイスでは、電子およびホールがエレクトロルミネッセンス半導体材料の層に注入され、これらが結合して放射崩壊を起こす励起子を生み出す。ホールは、エレクトロルミネッセンス材料の最高被占軌道(HOMO)にアノードから注入される。電子は、エレクトロルミネッセンス材料の最低空軌道(LUMO)にカソードから注入される。W0 90/13148 におい

40

50

て、有機発光材料はポリマー、すなわちポリ(p-フェニレンビニレン)(「PPV」)である。この分類のデバイスは、ポリマー発光デバイス(PLED)として一般に知られている。US4,539,507において、有機発光材料は、低分子材料として知られた分類、例えば(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム(「Alq₃」)である。

【0004】

PPVの1つの代替は、インクジェット印刷の安定性といった溶液加工性の利点のために注目を集めたEP0842208に開示された2,7位で連結されたポリフルオレンである。さらに、適切な脱離基を有するフルオレンモノマーは、スズキまたはヤマト重合を受け易い。スズキ重合は特に位置規則性の十分な制御を可能にする(すなわち、ポリマーの性質の十分な制御を可能にする)。従って、フルオレン繰り返し単位は、広い範囲の電荷輸送および／または放射性質を有するコポリマーを作り出す「基礎単位」として使用することができる。

10

【0005】

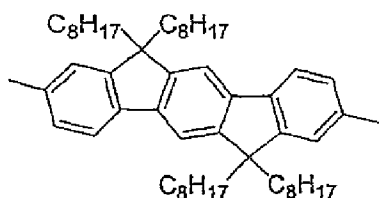
しかしながら、ポリフルオレンに付随した多数の不利益が存在し、これによって代替の電子輸送および発光ユニットのための研究が導かれた。これらの不利益は、凝集するポリフルオレンの傾向を含み、かつ、青色発光がフルオレンに基づいたポリマーから生じるとき、発光がヒトの目が最も感じやすい電磁スペクトルの領域では起こらないという事実を含む。

【0006】

フルオレン繰り返し単位の1つの代替は、例えばMacromolecules 2000,33 (6), 2016- 2020 and Advanced Materials, 2001,13, 1096-1099に開示されているtrans-インデノフルオレン繰り返し単位(以下に示す)である。テトラオクチルtrans-インデノフルオレン単位を含むポリマーは、ヒトの目の感受性に適合した青色発光を導く深色移動した発光波長を有するものとして記載される。

20

【化1】



30

【0007】

しかしながら、ポリ(trans-インデノフルオレン)は対応するポリフルオレンよりも低い導電率を有する。

【0008】

従って、本発明の目的は、導電率の欠損を受けることなくフルオレンを上回るtrans-インデノフルオレンの利点を有する繰り返し単位を提供することである。

【発明の概要】

40

【0009】

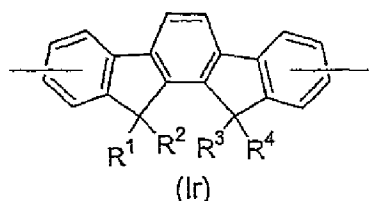
本発明者は、驚くべきことにcis-インデノフルオレン繰り返し単位を含むオリゴマーまたはポリマーが、フルオレン繰り返し単位を含む対応するオリゴマーまたはポリマーと比較して匹敵しうるかまたはより良好な導電率を有することを見出した。さらに、本発明者は、驚くべきことにcis-インデノフルオレン繰り返し単位を含むオリゴマーまたはポリマーが、trans-インデノフルオレン繰り返し単位を含む対応するオリゴマーまたはポリマーと比較して青色にシフトされることを見出した。

【0010】

これに応じて、第1の側面において、本発明は、式(Ir)の任意的に置換された第1の繰り返し単位を含むオリゴマーまたはポリマーを提供する。

50

【化 2】



【0011】

10

式中、同一または異なっているもよい R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、独立して水素または置換基から選択され、かつ2以上の R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 が環を形成するために連結されているもよい。

【0012】

あらゆる理論に束縛されることなく、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 基を繰り返し単位の背骨の同じ側に配置させると、繰り返し単位の一方の側に2つの置換基をもちかつ背骨の反対側に2つの置換基をもつtrans-インデノフルオレン繰り返し単位と比較したときに、向上した導電率を導く、背骨を含むオリゴマーまたはポリマーの近接パッキングが可能になることが考えられる。さらに、本発明者は、基 R^1 および R^2 ならびに基 R^3 および R^4 の間の立体的相互作用が原因と考えられる、式(Ir)の繰り返し単位内に小さなねじれが存在することを見出した。対応するtrans-インデノフルオレン繰り返し単位中には存在しないこのねじれは、対応するtrans-インデノフルオレン単位と比べて式(Ir)のcis-インデノフルオレン単位に凝集しにくい傾向を与える。最後に、このねじれはまた、trans-インデノフルオレンの繰り返し単位を含むオリゴマーまたはポリマーと比較したときに、式(I)の繰り返し単位を含むオリゴマーまたはポリマーの発光色を青色にシフトさせる。

20

【0013】

特定の置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、繰り返し単位の性質を修飾することができ、それゆえに溶解度、電子親和力またはガラス転移温度(Tg)といったポリマーの性質を修飾することができる。従って、各 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、任意的に置換されたアルキル、アルコキシ、アリール、またはヘテロアリールからなる群から独立して選択される。より好ましくは R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の少なくとも1つは、任意的に置換されたフェニルまたは任意的に置換された C_{1-20} アルキルである。

30

【0014】

特に好ましい置換基は、溶解性置換基としての、 C_{1-20} アルキルまたはアルコキシ、特に枝分れしたアルキルまたはn-アルキル、例えばn-オクチル；Tg上昇基としての、任意的に置換されたフェニルまたはオリゴフェニル(例えば、ビフェニルまたはテルフェニル)、特に、置換されていないフェニル、溶解性を向上させるためのアルキルまたはアルコキシで置換されたフェニル、および電子親和性を高めるためのフルオリン、フルオロアルキル、パーフルオロアルキルで置換されたフェニル；および任意的に置換された電子欠乏性ヘテロアリール、特にピリジン、ピリミジンおよびトリアジン(これらの各々は上記フェニルについて置換基として挙げられた置換基で置換されなくてもまたは置換されてもよい)である。

40

【0015】

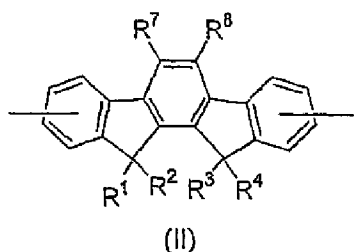
ポリマー内の非対称性は、凝集の可能性を最小化するために望ましいであろう。従って、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の少なくとも1つが他の R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の少なくとも1つとは異なるのが好ましい。1つの特に好ましい実施形態において、 R^1 および R^2 はともに任意的に置換されたアルキルであり、 R^3 および R^4 はともに任意的に置換されたアリールである。他の特に好ましい実施形態において、 R^1 および R^3 はともに任意的に置換されたアルキルであり、 R^2 および R^4 はともに任意的に置換されたアリールである。

【0016】

50

4つの置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の適切な選択は、単に2つのこのような置換基の位置が存在する対応するフルオレンと比較したときに、オリゴマーまたはポリマーの性質のより大きな制御を可能にする。本発明の繰り返し単位の性質のさらなる修飾は、式(Ir)の繰り返し単位の1以上のフェニル基の置換基によって達成することができる。好ましくは、前記置換基は、式(II)の繰り返し単位の形態をとる：

【化3】



10

【0017】

式中、 R^7 および R^8 の少なくとも1つは置換基を表わし、 R^7 および R^8 は一緒になって環を形成してもよい。

【0018】

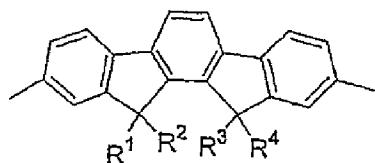
1つの好ましい実施形態において、 R^7 および R^8 はともに置換基であり、かつ同一または異なる。好ましい置換基 R^7 および R^8 は、任意的に置換されたアルキル、アルコキシ、アリール、またはヘテロアリールであり；特に好ましい置換基 R^7 および R^8 は、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 について上述に記載されたとおりである。

20

【0019】

好ましくは、第1の繰り返し単位は、以下に示したように2-および9-位を通して連結される（これは繰り返し単位を通した共役を最大にするためである）。

【化4】



30

【0020】

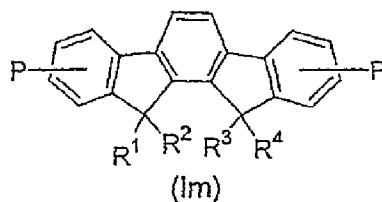
本発明によるポリマーは、ホモポリマーまたはコポリマーとすることができる。ポリマーがコポリマーである場合、1つまたは複数のコポリマーの繰り返し単位の適切な選択によって広い範囲の性質にアクセスすることができる。従って、オリゴマーまたはポリマーは、好ましくは第2の繰り返し単位を含む。好ましくは、第2の繰り返し単位は、第1の繰り返し単位に直接的に共役したアリール基を含む。より好ましくは、第2の繰り返し単位は、任意的に置換されたアリール、ヘテロアリールおよびトリアリールアミン繰り返し単位から選択される。

40

【0021】

第2の側面において、本発明は、式(Im)の任意的に置換されたモノマーを提供する：

【化 5】



【0022】

式中、同一または異なっているもよい R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、独立して水素または置換基から選択され、かつ2以上の R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 が環を形成するために連結されているもよく；および各Pは重合可能な基を表わす。

10

【0023】

有利な重合技術は、金属錯体触媒の金属原子をモノマーのアリール基と脱離基との間に挿入する「金属挿入」を介して行う、スズキおよびヤマモト重合を含む。従って、各Pは、好ましくは可変の酸化状態の金属によって仲介される重縮合に関与することができる脱離基を表わす。

【0024】

好ましくは、重縮合は、金属挿入によって仲介される。

【0025】

好ましくは、各Pは、ハロゲン；式 $-O-SO_2-Z$ の基（Zは任意的に置換されたアルキルおよびアリールからなる基から選択される）；またはボロン酸、ボロンエステルまたはボランから選択された反応性ボロン基、から独立して選択される。好ましいハロゲンは、臭素、塩素およびヨウ素であり、より好ましくは臭素である。

20

【0026】

第3の側面において、本発明は、本発明の第2の側面によるモノマーをオリゴマー化またはポリマー化する工程を含む、オリゴマーまたはポリマーを調製するためのプロセスを提供する。

【0027】

第3の側面の第1の好ましい実施形態において、各Pは、独立してハロゲンまたは式 $-O-SO_2-Z$ の基（Zは任意的に置換されたアルキルおよびアリールからなる基から選択される）であり、かつ式(Im)のモノマーは、ニッケル錯体触媒の存在中においてオリゴマー化またはポリマー化される。

30

【0028】

第3の側面の第2の好ましい実施形態において、式(Im)のモノマーは、パラジウム錯体触媒および塩基の存在中において第2の芳香族モノマーとオリゴマー化またはポリマー化され、かつ

(a) 各Pは、同一または異なりかつ反応性ボロン基を含み、第2のモノマーは、ハロゲンおよび式 $-O-SO_2-Z$ の基から独立して選択される2つの反応基を含む、または

(b) 各Pは、ハロゲンまたは式 $-O-SO_2-Z$ の基を独立して含み、第2のモノマーは、同一または異なる2つの反応性ボロン基を含む。

40

【0029】

第3の側面の第3の好ましい実施形態において、一方のPが反応性ボロン基であり、かつ他方のPがハロゲンまたは式 $-O-SO_2-Z$ の基である。

【0030】

第4の側面において、本発明は、本発明の第1の側面によるオリゴマーまたはポリマーを含む光学デバイスを提供する。好ましくは、オリゴマーまたはポリマーは、第1のタイプの電荷キャリアの注入のための第1の電極と、第2のタイプの電荷キャリアの注入のための第2の電極との間に配置される。

【0031】

50

OLEDまたは光起電力デバイスといった光学デバイスへの適用可能性に加えて、本発明によるオリゴマーまたはポリマーは、スイッチングデバイス中に使用することができる。これに応じて、第5の側面において、本発明は、本発明の第1の側面によるオリゴマーまたはポリマーを含むスイッチングデバイスを提供する。好ましい実施形態において、本発明のこの側面は、第1の側面および第2の側面を有する絶縁体；絶縁体の第1の側面上に配置されたゲート電極；絶縁体の第2の側面上に配置された本発明の第1の側面によるオリゴマーまたはポリマー；およびオリゴマーまたはポリマー上に配置されたドレイン電極およびソース電極を含む電界効果トランジスタを提供する。

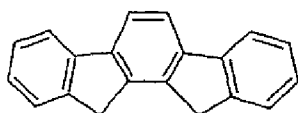
【0032】

第6の側面において、本発明は、本発明の第5の側面による電界効果トランジスタを含む集積回路を提供する。

【0033】

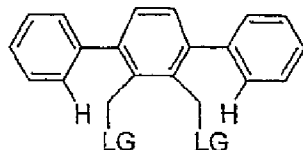
第7の側面において、本発明は、式(Ip)の任意的に置換された化合物からLG-Hを脱離する工程を含む、式(I)の任意的に置換された化合物を形成するためのA方法を提供する：

【化6】



(I)

【化7】



(Ip)

【0034】

式中、各LGは同一または異なり、かつ脱離基を表わす。

【0035】

適切な脱離基は、ハライド、-OR、-SR、-OSO₂Rおよび-NR₂（各Rは、独立して水素または任意的に置換されたアルキルまたはアールを表わす）を含む。好ましくは、各LGはヒドロキシである。

【0036】

好ましくは、前記脱離は酸の存在中において行われる。

【0037】

好ましくは、酸はポリリン酸である。

【0038】

好ましくは、本方法は、式(I)または(Ip)の化合物の外側のフェニル環の各々に重合可能な基Pを提供するさらなる工程を含む。

【発明の詳細な説明】

【0039】

本発明によるオリゴマーおよびポリマーは、有機発光デバイスにおける溶液加工性のある電子輸送、ホール輸送および／または発光材料として使用することができる。本発明は

10

20

30

40

50

、ポリマーについて以下に説明するが、本明細書中に記載された特徴はオリゴマーに等しく適用可能であることが理解されるであろう。

【0040】

前記ポリマーは、例えばW0 00/53656およびW003/048225に記載されたようなスズキ重合、および例えばT. Yamamoto, "Electrically Conducting And Thermally Stable π -Conjugated Polyarylene Prepared by Organometallic Processes", Progress in Polymer Science 1993,17, 1153-1205またはW004/022626に記載されたようなヤマモト重合によって調製することができる。例えば、ヤマモト重合による直鎖ポリマーの合成において、2つの反応性ハライド基Pを有するモノマーが使用される。同様に、スズキ重合の方法によれば、少なくとも1つの反応基Pが反応性ボロン基である。

10

【0041】

スズキ重合は、Pd(0)錯体またはPd(II)塩を使用する。Pd(0)錯体が好ましい。特にPd(0)錯体は少なくとも1つのホスフィンリガンド、例えばPd(Ph₃P)₄を有する。スズキ重合は、塩基(例えばカルボン酸ナトリウム)または有機塩基(例えばカルボン酸テトラエチルアンモニウム)の存在中において行われる。

【0042】

ヤマモト重合は、Ni(0)錯体、例えばビス(1,5-シクロオクタジエニル)ニッケル(0)を使用する。

【0043】

スズキ重合は、位置規則性、ブロックおよびランダムコポリマーを調製するために使用することができる。特に、ホモポリマーまたはランダムコポリマーは、一方の反応基Pがハロゲンであり、かつ他方の反応基Pが反応性ボロン基であるときに調製することができる。代わりに、ブロックまたは位置規則性、特にABコポリマーは、第1のモノマーの両反応基がホウ素であり、かつ第2のモノマーの両反応基がハライドであるときに調製することができる。

20

【0044】

本発明によるモノマーは、ホモポリマーを形成するために単独で重合されてもまたはコポリマーを形成するために1以上のコモノマーの存在中において重合されてもよい。このようなコモノマーから誘導された可能なコポリマー繰り返し単位(co-repeat units)について以下に概説する；これらのコポリマー繰り返し単位の各々が、ハロゲン(好ましくは塩素、臭素またはヨウ素、より好ましくは臭素)、ボロン酸基、ボロンエステル基およびボラン基から独立して選択された2つの重合可能な基を含むコモノマーから誘導され得ることが適切であろう。

30

【0045】

上述に記載されたハロゲンの代替物として、例えばトシレート、メシレートおよびトリフレートといった脱離基を使用することができる。

【0046】

本発明によるポリマーがコポリマーである場合、コポリマー繰り返し単位の1つの分類は、アリーレン繰り返し単位、特に：J. Appl. Phys. 1996, 79, 934に開示されている1,4-フェニレン繰り返し単位；EP 0842208に開示されているフルオレン繰り返し単位、例えばMacromolecules 2000, 33 (6), 2016-2020に開示されているtrans-インデノフルオレン繰り返し単位、および例えばEP 0707020に開示されているスピロビフルオレン繰り返し単位である。これらの繰り返し単位の各々が任意的に置換される。置換基の例は、C₁₋₂₀アルキルまたはアルコキシといった可溶性基；フッ素、ニトロまたはシアノといった電子求引性基；およびバルキー基といったポリマーのガラス転移温度(Tg)を上昇させるための置換基、例えばtert-ブチルを含む。

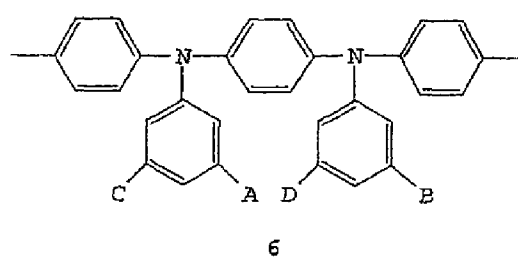
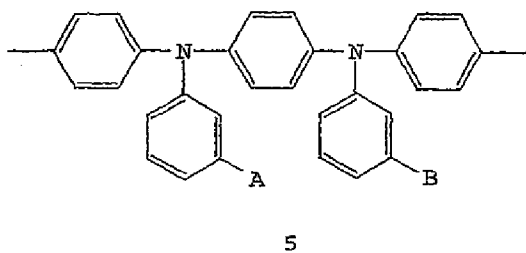
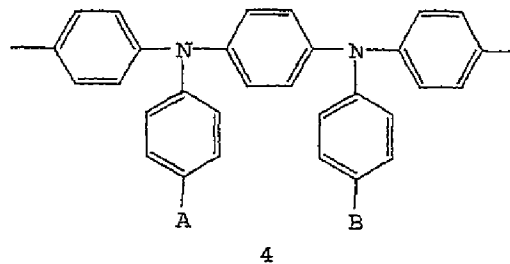
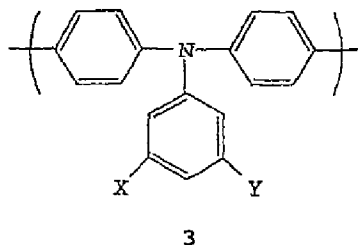
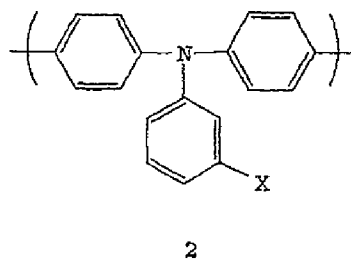
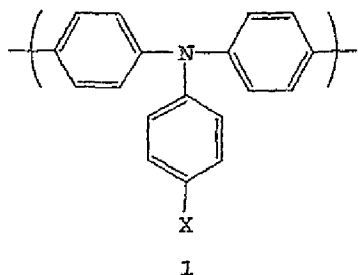
40

【0047】

好ましいコポリマー繰り返し単位のさらなる分類は、繰り返し単位の背骨の中に1つまたは2つのアミノ基を含む繰り返し単位(例えば、トリアリールアミン基を含むコポリマー繰り返し単位)、特に以下の式1～6の繰り返し単位である：

50

【化 8】



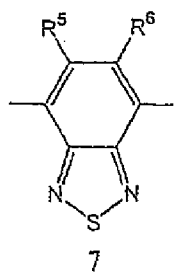
【0048】

X および Y は同一または異なってもよく、かつ置換基である。A、B、C および D は同一または異なってもよく、かつ置換基である。1 以上の X、Y、A、B、C および D は、アルキル、アリール、パーフルオロアルキル、チオアルキル、シアノ、アルコキシ、ヘテロアリール、アルキルアリールおよびアリールアルキル基からなる群から独立して選択されることが好ましい。1 以上の X、Y、A、B、C および D はまた、水素とすることができる。1 以上の X、Y、A、B、C および D は、独立して未置換の、イソブチル基、n-アルキル、n-アルコキシまたはトリフルオロメチル基であることが好ましい。なぜなら、これらは HOMO レベルを選択するのを助けるのに適しており、および／またはポリマーの可溶性を向上させるのに適しているからである。

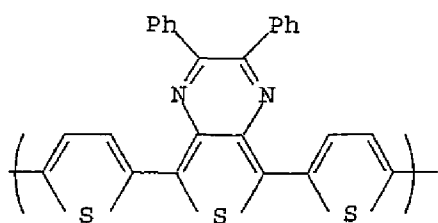
【0049】

このタイプの繰り返し単位中のトリフルオロメチル基の使用は、W0 01/66618 中に開示されている。コポリマー繰り返し単位のさらなる分類は、ヘテロアリール繰り返し単位、例えば任意的に置換された 2,5-チエニル、ピリジル、ジアジン、トリアジン、アゾール、ジアゾール、トリアゾール、オキサゾールまたはオキサジアゾール；または任意的に置換された以下の式 7～19 の単位を含む：

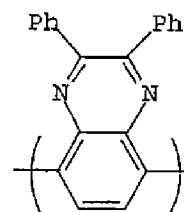
【化 9】



【 0 0 5 0 】

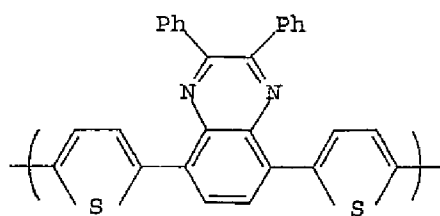


8

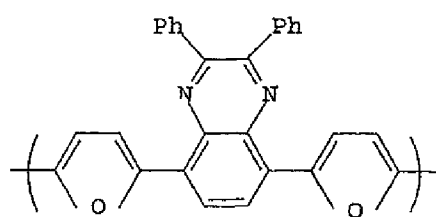


9

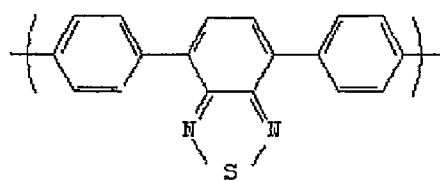
10



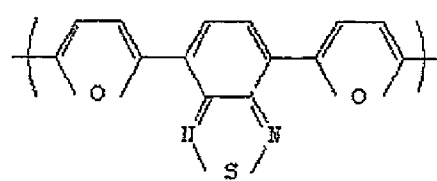
10



11

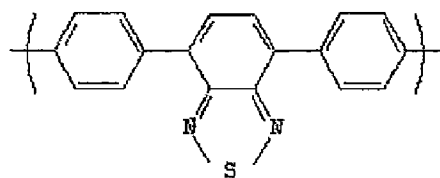


12

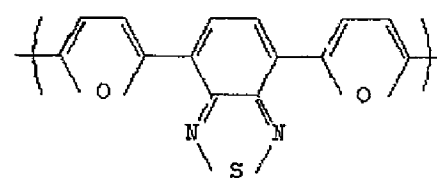


13

20

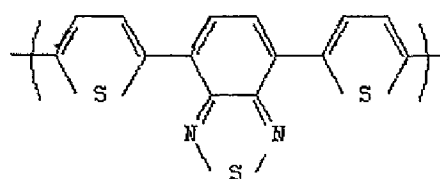


14

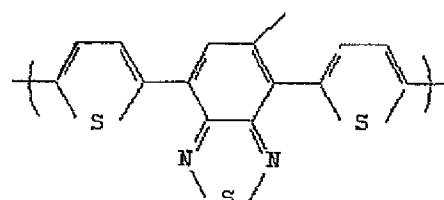


15

30

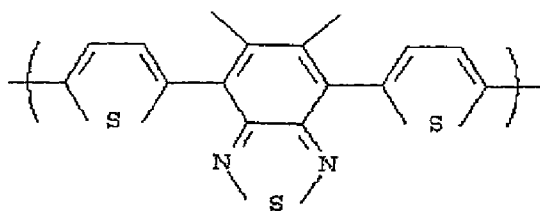


16

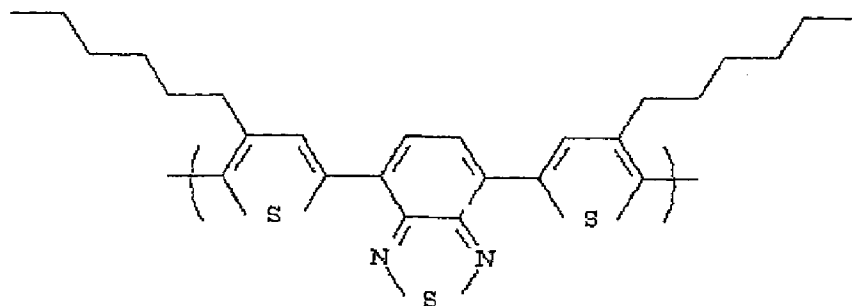


17

40



18



19

【0052】

式中、 R^5 および R^6 は同一または異なり、各々独立した置換基である。好ましくは、1以上の R^5 および R^6 は、水素、アルキル、アリール、パーフルオロアルキル、チオアルキル、シアノ、アルコキシ、ヘテロアリール、アルキルアリール、またはアリールアルキルから選択することができる。これらの基は、上記X、Y、A、B、CおよびDについて議論されたのと同じ理由で好ましい。好ましくは、実用的な理由のために、 R^5 および R^6 は同一である。

【0053】

OLED中に使用された時、本発明によるポリマーは、ホール輸送、電子輸送および発光性質の少なくとも1つを有する。ポリマーが1以上のこれらの性質を有する場合、異なる性質をブロックコポリマーの異なる部分（特に、W0 00/55927に記載されたポリマーの背骨の部分またはW0 02/26859に記載されたペンダント基）ごとに提供することができる。代わりに、本発明のポリマーが、ホール輸送、電子輸送および発光の1つまたは2つの性質のみ有している場合、W0 99/48160に記載されているように残りの必要な1つまたは複数の性質を有する1以上のさらなるポリマーと混合することができる。

【0054】

本発明により調製されたポリマーは、任意の上述の光学デバイス、特にエレクトロルミネッセンスデバイスおよび光起電力デバイス（すなわち、光検出器または光電池）中の活性材料として使用することができる。このような光学デバイスは、正電荷を帯びる電極と負電荷を帯びる電極との間に配置されたポリマーを有する基板を含む。これらのデバイスを形成することにおいて、特に、EP 0880303中に開示されたスピンコーティング、浸漬コーティング、インクジェットコーティングといった技術、EP 0851714に記載されたレーザートランスファー、フレキシグラフィックプリンティング、スクリーンプリンティングおよびドクターブレードコーティングを含む技術の範囲の任意の1つによって、ポリマーを溶液から堆積させることができる。

【0055】

光学デバイスは、湿気および酸素に敏感な傾向がある。これに応じて、基板は好ましくはデバイスへの湿気および酸素の移入の防止のための良好なバリア性質を有する。基板は、通常ガラスであるが、特にデバイスの柔軟性が望ましいところでは、代替の基板を使用

10

20

30

40

50

することができる。例えば、基板は、代替のプラスチックおよびバリア層の基板を開示するUS6268695中のプラスチックまたはEP 0949850中に開示された薄いガラスおよびプラスチックの積層板を含みことができる。

【0056】

必須ではないけれども、アノード上の有機ホール注入材料の層の存在は、アノードから半導体ポリマーの単層または多層までのホールの注入を補助するので望ましい。有機ホール注入材料の例は、EP 0901176およびEP 0947123に開示されたPEDT/PSS、またはUS 5723873およびUS 5798170に開示されたポリアニリンを含む。

【0057】

カソードは、電子がデバイスに効率的に注入されるように選択される。従って、アルミニウムの層のような単一の導電性材料を含むことができる。代わりに、複数の金属、例えばW0 98/10621に開示されたカルシウムおよびアルミニウムの二層、または例えばW0 00/48258に開示された電子注入を補助するフッ化リチウムといった誘電体材料の薄層を含むことができる。

10

【0058】

デバイスは、好ましくは湿気および酸素の移入を妨げるための封入体で封入される。適切な封入体は、ガラスのシート、例えばW0 01/81649に開示された代替のポリマーおよび誘電体の積重ねといった適切なバリア性質を有するフィルム、または例えばW0 01/19142に開示された気密な容器を含む。

【0059】

実用的なオプトエレクトロニクスデバイスにおいて、電極の少なくとも1つは、光を吸収できるように(光反応性デバイスの場合)、あるいは放射できるように(PLEDの場合)半透明である。アノードが透明である場合、それは典型的にはインジウムスズ酸化物を含む。透明なカソードの例は、例えばGB 2348316中に開示されている。本発明のポリマーが、スイッチングデバイス、例えば電界効果トランジスタ中で使用される場合、全ての電極を不透明にしてもよいことが理解されるであろう。

20

【0060】

PLEDは、パッシブマトリックスまたはアクティブマトリックスデバイスとすることができる。

【0061】

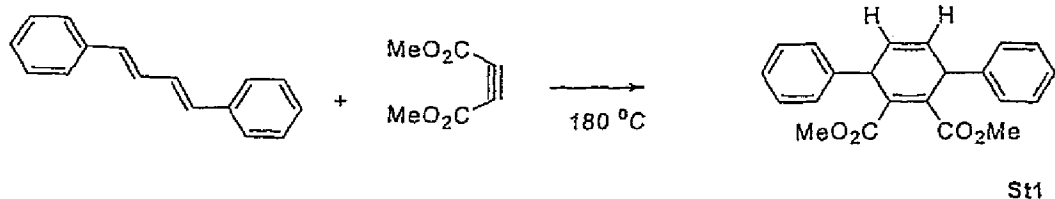
例

モノマーの例

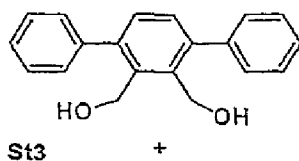
本発明によるモノマーを、以下に挙げたスキームに基づいて調製した：

30

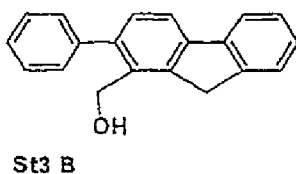
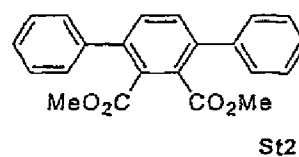
【化10】



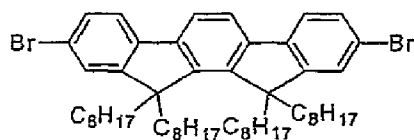
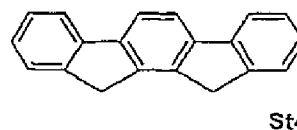
5% w/v
Pd/C,
トルエン
還流 4.5h



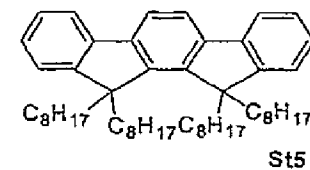
DIBALH
sat. NH₄Cl



PPA, 140-180°C
87-95% 収量



Br₂, I₂, 0°C
DCM, Na₂CO₃

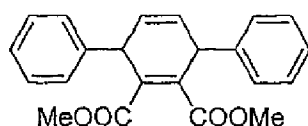


モノマー1

【0062】

ジエン、St1の合成

【化11】



1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン(500g, 2.42 moles)およびジメチルアセチレンジカルボキシレート(378g, 2.66 moles)を2L容器に充填した。トルエン(750ml)を加え、かつ還流操作を行うために混合液を加熱した(オイルバス温度145°C、 $\geq 90^\circ\text{C}$ で溶解されたジエン)。室温まで冷却する前に、反応液を20時間(終夜)にわたって還流した。トルエンを蒸発させて黄色/褐色固体を得、これを2-プロパノールから再結晶化し、780g, 92.5% 収量の所望の生成物を白色固体として得た。GC-MSは、単一のピークm/z 348, HPLC 99.3%を与

10

20

30

40

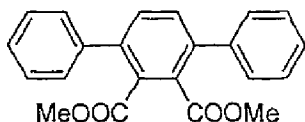
50

えた； ^1H NMR 3.54 (6H, s, $2 \times \text{CH}_3$), 4.47(2H, s), 5.77(2H, S), 7.24-7.34(10H, m).

【0063】

テルフェニルCis-ジメチルエステル、St2の合成

【化12】

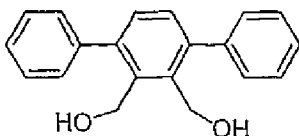


活性炭(1.5g、10% wt)上でジエン(ステージ1の生成物、10g、28.7mmol)のトルエン(100 ml)溶液にパラジウム10wt.%を加えた。反応液を20h(終夜)にわたって還流した(オイルバス130℃)。セライトフィルターの充填剤を通した加熱ろ過の前に、反応液を徐々に冷却し(80℃)、トルエン(100ml)で希釈した。フィルターケーキを追加の500mlの加熱トルエンで洗浄し、全ての生成物を取り除いた。ろ過物を冷却すると、所望の生成物が白色固体7.75 g, 78%として結晶化した。GC-MS \geq 95%, m/z 346; ^1H NMR 3.62 (6H, s, $2 \times \text{CH}_3$), 7.36-7.45(10H, m), 7.52(2H, s).

【0064】

テルフェニルCis-ジオール、St3、St3Bの合成

【化13】

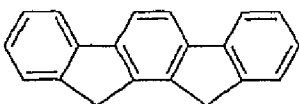


ジクロロメタン(130mL)中のジエステル(10g, 17.56mmol)の溶液を、ジイソブチル アルミニウム水素化物(ヘキサン中1M)の溶液に1時間にわたって滴状に添加した。室温での攪拌の2時間後に反応を停止し、反応混合液を塩化アルミニウムの飽和溶液に注いだ。所望の生成物をジクロロメタンで抽出した(20mL MeOHを添加)。有機層を乾燥し(MgSO_4)、6.45 g (77% 収量)の所望の生成物を与える真空下で蒸発させた。GC-MSは、ジオールへの90%の転換と残存する10%の開始物質を確認した。 ^1H NMR 2.925 (2H, OH), 4.78 (4H, s, CH_2OH), 7.34-7.46(12H).

【0065】

Cisインデノフルオレン、St5の合成

【化14】

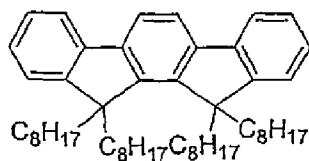


白色ジベンジルアルコール(2.65g, 9.1mmol)を、ポリリン酸(12g)に加え、180℃まで加熱した。この温度になると、PPAは液体になり、かつ白色粉末は黄色になった。反応混合液を室温まで冷却し、その後NaOHの10%溶液で処理した。2.213g (95% 収量)のcis-インデノフルオレンが灰色/白色固体として沈殿した。GC-MSは、98%の所望の材料および2%の単環化された(St3B)を示した。; ^1H NMR 3.95 (4H, S, $\text{CH}_2 \times 2$), 7.31 (2H, t, J 7.2), 7.39 (2H, t, J 7.2), 7.59 (2H, d, J 8.0), 7.82 (2H, s), 7.83 (2H, d, J 7.2); ^{13}C NMR 35.738, 118.954, 120.167, 125.374, 126.746, 127.089, 139.593, 141.057, 142.307, 143.306.

【0066】

St5の合成

【化 1 5】

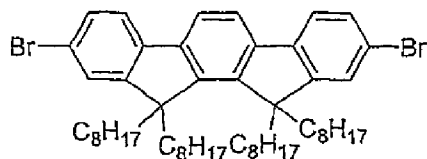


THF(120mL)中のcis-インデノフルオレン(2g, 7.9mmol)の冷却(-78℃)溶液に、BuLi (2.5M, 17.38mmol)を添加した。添加を完了した後、反応混合液を-78℃でさらに2時間にわたって攪拌し、その後室温まで暖めた。反応混合液を再度-78℃まで冷却し、オクチルプロミド(3.26 mL, 18.96mmol)を加えた。反応混合液を室温でオーバーナイトし、全リチウム化およびアルキル化プロセスを繰り返した。反応液を石油エーテル-Et₂Oの混合液上に注ぎ、H₂Oで洗浄した。有機層を単離、乾燥(MgSO₄)し、過剰のオクチルプロミド/オクタンをKugel蒸留(40℃, 10⁻² mbar)を使用して除去した。GC-MSは、81%ジアルキルおよび15%トリアルキル化された生成物を示した。単離された混合生成物(1.34g)を、リチウム化-アルキル化手順に再度通した。所望のテトラ-アルキル化された生成物を得るために、全ての実験手順を、さらなる5.2当量のBuLiおよび6当量のオクチルプロミドを使用して繰り返した。1.069gの所望の物質を単離し、粗生成物を次の段階において使用した。¹H NMR 0.4-1.4 (30H), 2.2 (2H, td, J 4.4, 12.8), 2.4 (2H, td, J 4.4, 12.8), 7.26-7.33 (6H, m), 7.70 (2H, d, J 7.6), 7.74 (2H, s); ¹³C NMR 14.29, 22.84, 24.30, 29.68, 29.82, 30.32, 32.05, 40.88, 58.24, 119.05, 119.130, 121.78, 126.79, 127.24, 141.16, 142.30, 146.49, 150.98.

【0 0 6 7】

モノマー 1 の合成

【化 1 6】



St5(1.069g)の0℃溶液、CH₂Cl₂(25 mL)中のヨウ素(触媒)に対して、H₂O(6 mL)中のNa₂C₂O₃(0.387 g)の溶液を加えた。5分間にわたる攪拌の後、臭素(183 μL)を滴状に加えた。反応混合液を終夜にわたって攪拌し続けた。反応液を10%チオ硫酸ナトリウム溶液(20mL)で処理した。有機層を取り除き、水(2×20mL)で洗浄した。有機層を水溶液から分離して乾燥(MgSO₄)させ、真空下で蒸発させた。カラムクロマトグラフィー溶出液ヘキサンは、450 mgの一および二臭素化された生成物を与えた; GC-MSによって確認した。この混合液は、再度臭素化を受けた。

【0 0 6 8】

繰り返し単位の中のフェニル基上に置換基を有するインデノフルオレン繰り返し単位を、以下のスキームに基づいて調製した:

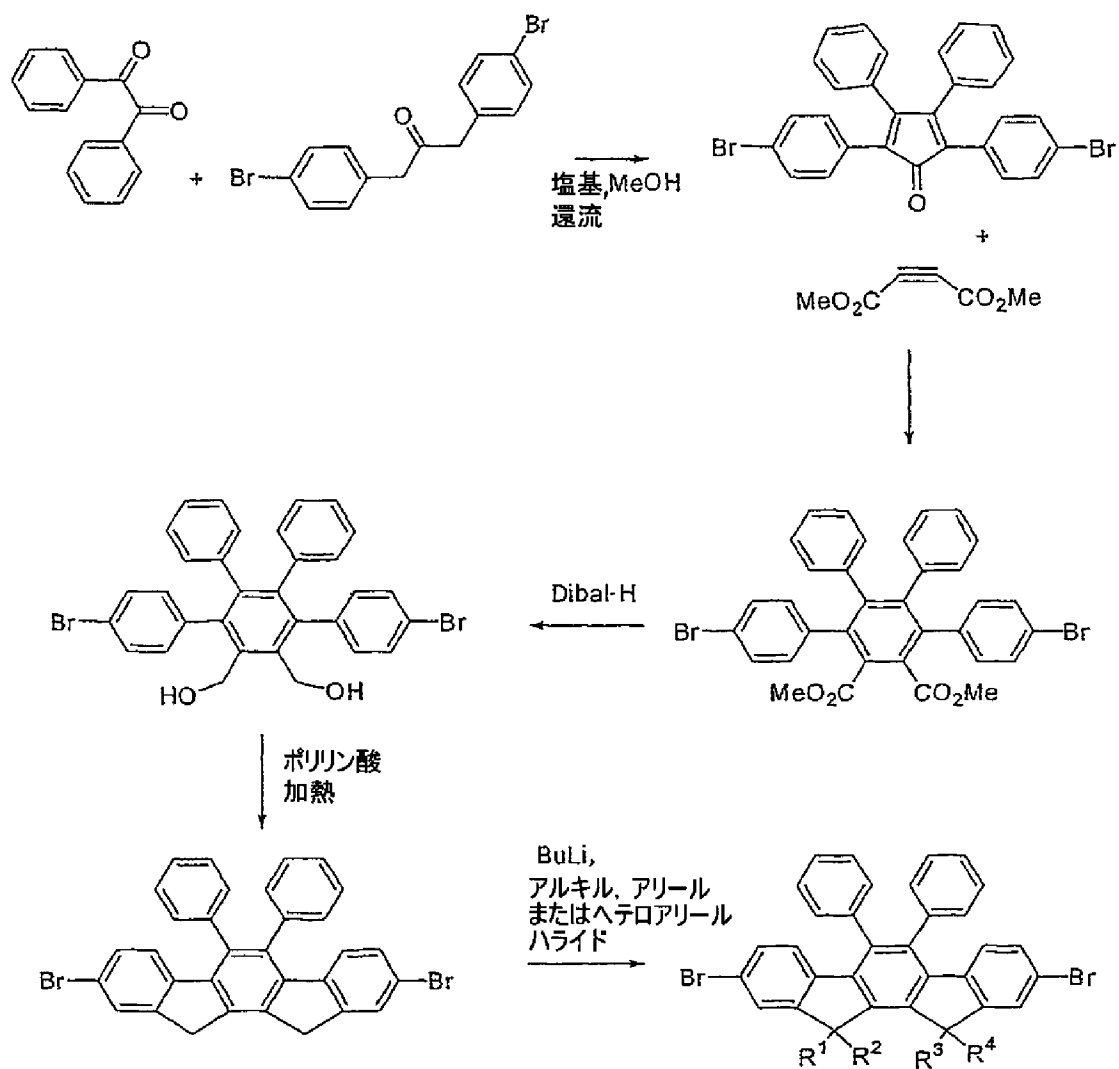
10

20

30

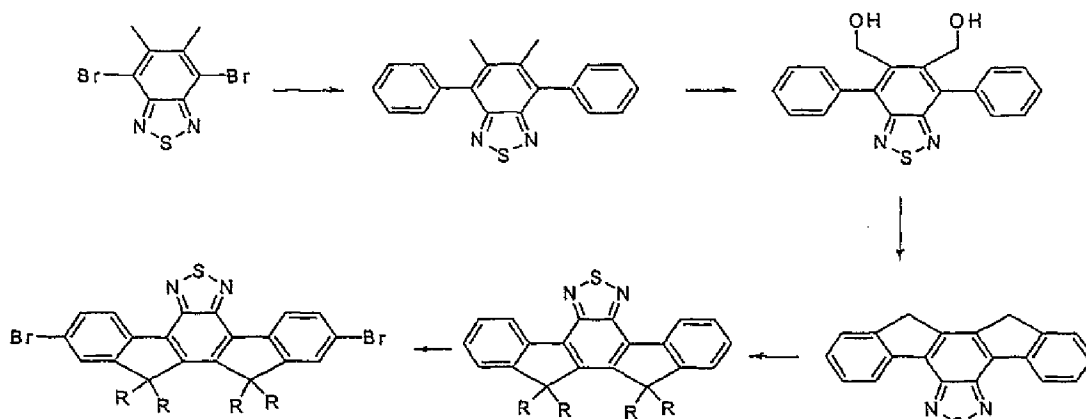
40

【化 17】



中心の環に置換基を与えることに加えて、モノマーの中心の環は、以下に記載されたような、中心の環がベンゾチアジアゾールである縮合環を含んでもよい。第1の工程を、開始ジプロモ化合物と2当量のフェニルボロンエステルとのスズキカップリングによって行ってもよい。

【化18】

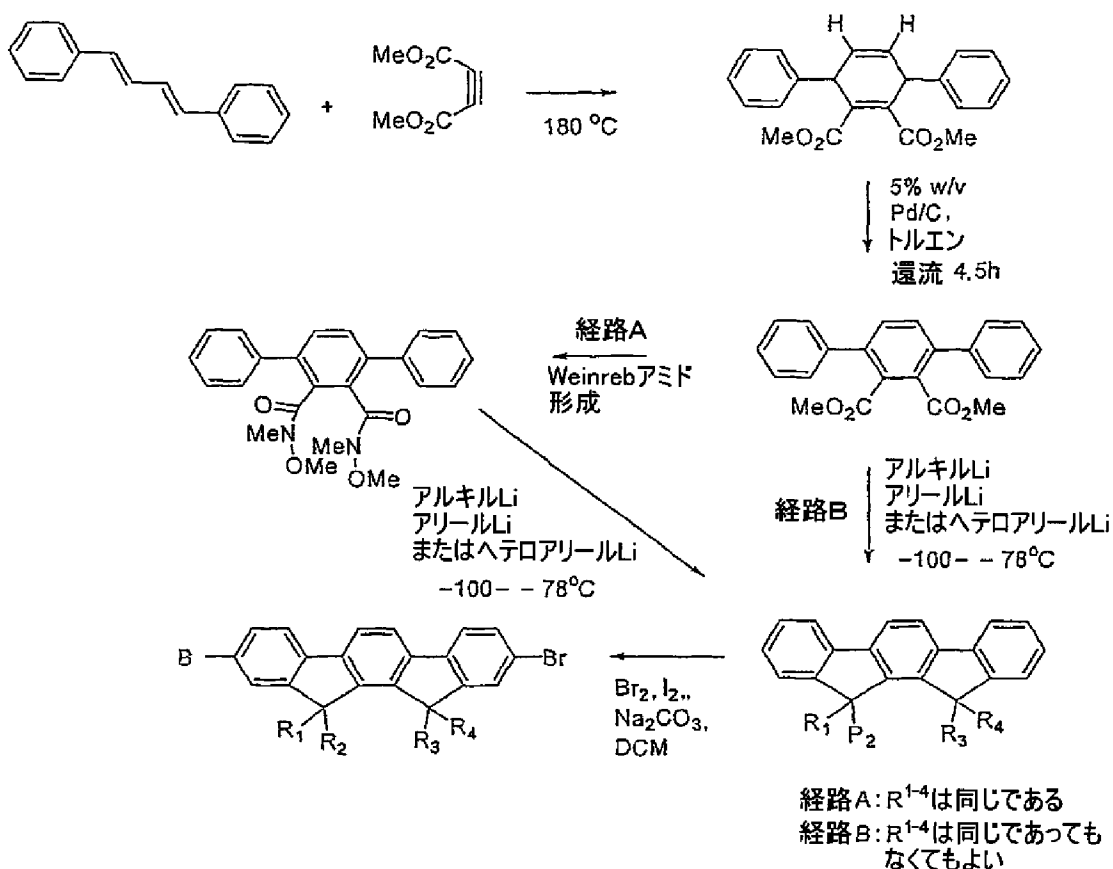


10

最後に、異なる置換基 $R^1 \sim R^4$ を有するcis-インデノフルオレンモノマーを、以下のスキームに基づいて調製した。スキームに示したように、11および12位での非対称の置換基は、Weinreb, Tetrahedron Letters 22 (39), 3815-3818, 1981に記載されたようなアミドを形成し；アミドを、1当量の第1のアルキル、アリールまたはヘテロアリールリチウムと反応させてケトン形成し；ケトン形成を、1当量の第2のアルキル、アリールまたはヘテロアリールリチウム(第1のアルキル、アリールまたはヘテロアリールリチウムとは異なる)と反応させることによって成し遂げられた。

20

【化19】



30

40

50

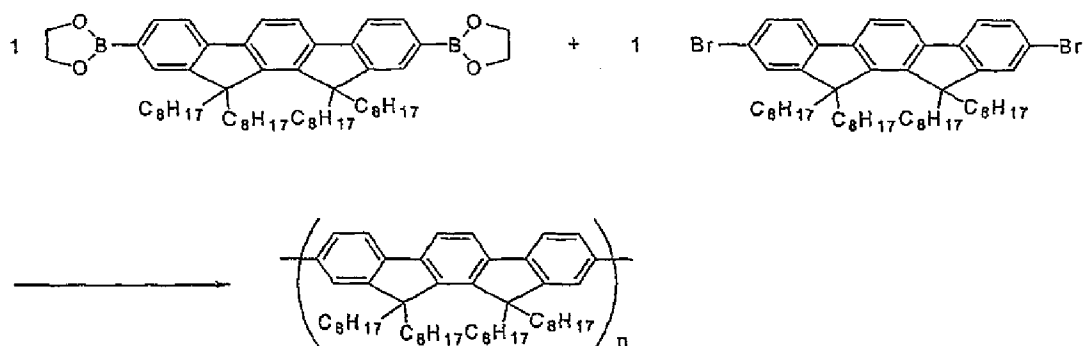
【0069】

ポリマーの例

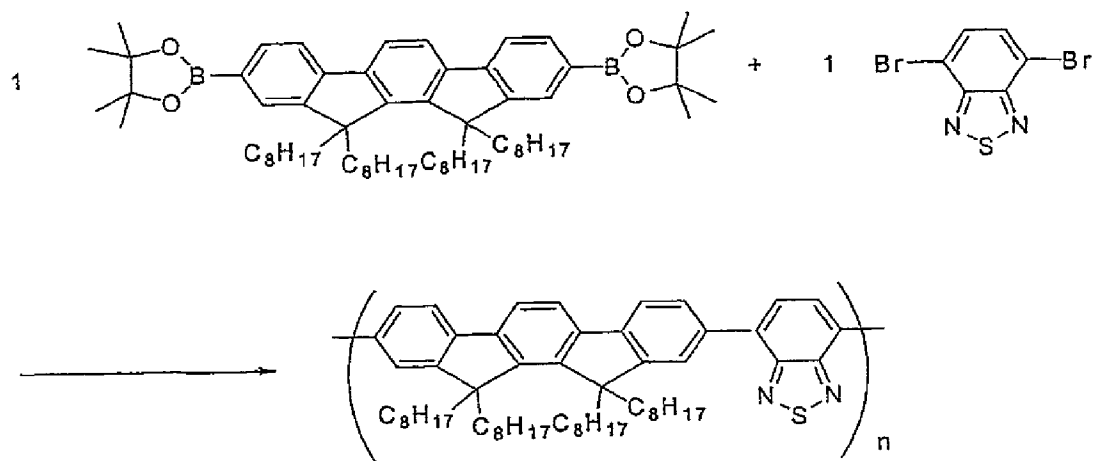
本発明によるポリマーを、以下に示したモノマーの重合による、W0 00/53656に示した方法に基づいて調製した。ボロンエステルをW0 00/53656に示した方法に基づいてモノマー1から誘導した。

【化20】

ポリマー1

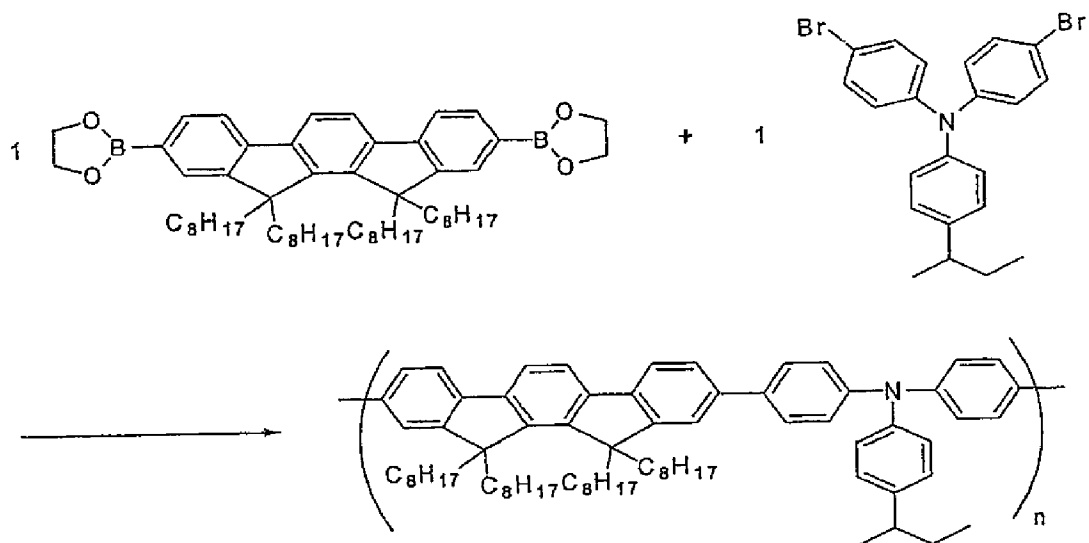


ポリマー2



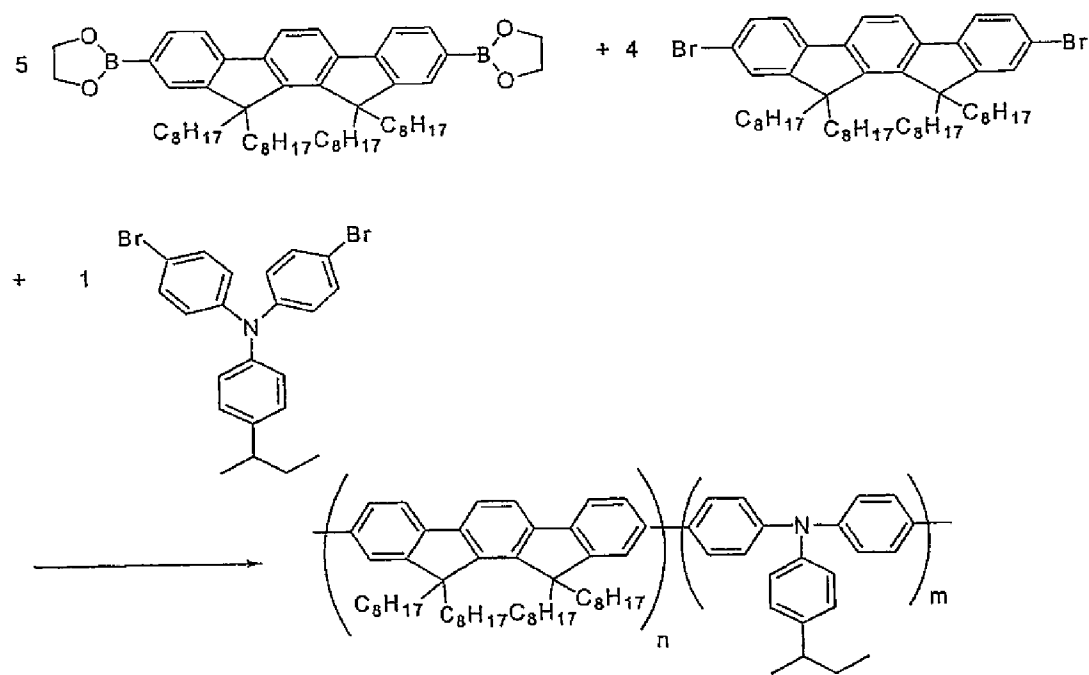
30

ポリマー3



10

ポリマー4

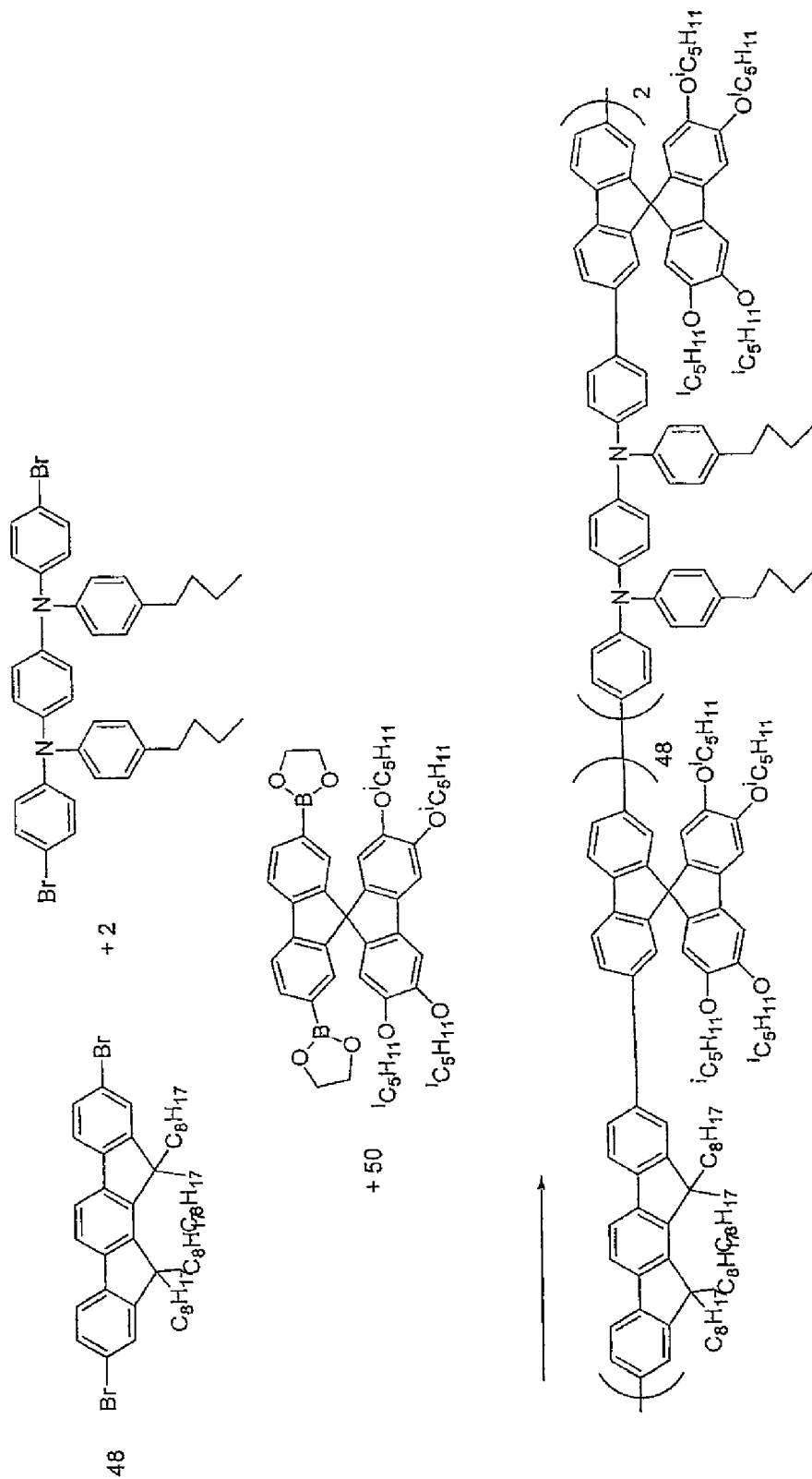


20

30

40

ポリマー5



比較の目的のために、以下のtrans-インデノフルオレンモノマーが本発明によるcis-インデノフルオレン繰り返し単位の場合において使用されたことを除いて、上記ポリマー5のようにポリマーを調製した：

10

20

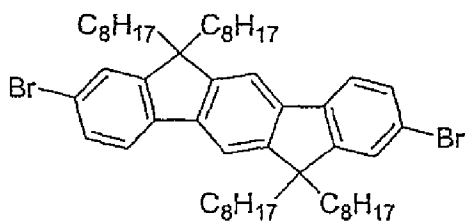
30

40

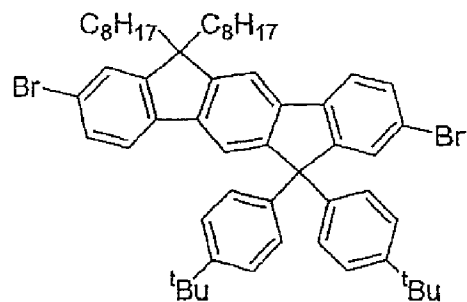
50

【化 2 1】

ポリマー6:

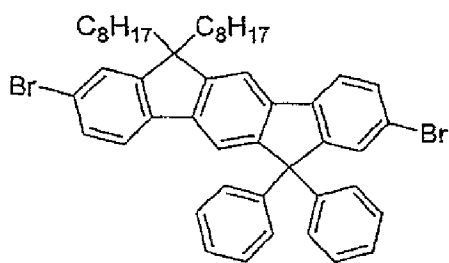


ポリマー7:

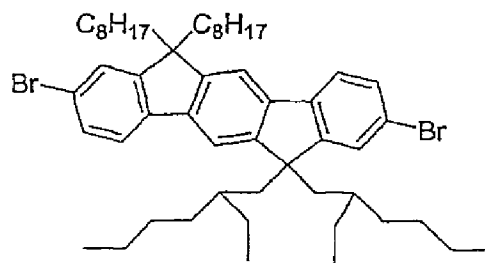


10

ポリマー8:



ポリマー9:



20

【0070】

デバイスの例

ガラス基板上に支持されたインジウムスズ酸化物 (Applied Films, Colorado, USAから入手可能) 上に、ポリ(エチレン ジオキシチオフェン) (PEDT/PSS) のフィルム {Bayer (登録商標) と Baytron P (登録商標) から入手可能} をスピンコーティングによって堆積させた。エレクトロルミネッセンス層を、本発明によるポリマー5を含むキシレン溶液から、スピンコーティングによって PEDT/PSS の層上に形成した。カルシウム/アルミニウムの二層カソードを、エレクトロルミネッセンス層上に堆積し、Saes Getters SpA から入手可能な乾燥剤を含む気密な金属の封包物を使用してデバイスをカプセル化した。

30

【0071】

比較の目的のために、比較対象のポリマー6、7、8および9をポリマー5の場所に使用したことを除いて同じデバイスを製造した。これらの材料から調製されたデバイスのためのデバイスの性能を以下の表1に要約した。

【表 1】

表1

ポリマー	CIE _x	CIE _y	100 cd/m ² でのV	800 cd/m ² からの 半減期 ¹	カラー シフト ²	ΔV ³	% Burn- in ⁴
5	0.16	0.17	4.3	120h	0.03	1.0	3%
6	0.17	0.22	5.7	140h	0.06	2.8	12%
7	0.16	0.19	5.1	46h	0.04	0.2	24%
8	0.17	0.23	5.4	35h	0.02	0.0	20%
9	0.17	0.22	5.4	70h	0.06	0.6	1%

1 半減期＝一定の電流で輝度が半分まで低下するのにかかった時間。

2 カラーシフトは半減期で測定され、開始カラーからの横方向の CIE_x 及び CIE_y シフトを考慮に入れながら、 $(\text{CIE}_x \text{ カラーシフト})^2 + (\text{CIE}_y \text{ カラーシフト})^2$ の平方根として測定された。

3 デバイスの半減期中の駆動電圧の変化。

4 Burn-in は、デバイスが駆動されたときに輝度のより緩やかな減衰によって追従される輝度の初期降下をいう。

【0072】

表1から見てとれるように、本発明によるポリマー5は、測定された範囲のパラメーターの端から端まで最良の性能を与える。大部分のパラメーターについて、ポリマー5は比較のポリマーよりも優れている；残りのパラメーターについても、ポリマー5の性能が任意の比較対象のポリマーよりも著しく劣っている例は存在しない。

【0073】

本発明は特定の模範的な実施形態について説明してきたが、本明細書に開示された特徴の様々な修飾、代替および／またはその組み合わせが、以下の請求の範囲に示された本発明の精神および範囲から逸脱しないことは当業者にとって明らかであることが理解されるであろう。

【手続補正書】

【提出日】平成19年6月21日(2007.6.21)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0065

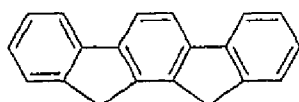
【補正方法】変更

【補正の内容】

【0065】

Cisインデノフルオレン、St4の合成

【化14】



白色ジベンジルアルコール(2.65g, 9.1mmol)を、ポリリン酸(12g)に加え、180℃まで加

熱した。この温度になると、PPAは液体になり、かつ白色粉末は黄色になった。反応混合液を室温まで冷却し、その後NaOHの10%溶液で処理した。2.213g (95% 収量)のcis-インデノフルオレンが灰色／白色固体として沈殿した。GC-MSは、98%の所望の材料および2%の単環化された(St3B)を示した。； ^1H NMR 3.95 (4H, s, $\text{CH}_2 \times 2$), 7.31 (2H, t, J 7.2), 7.39 (2H, t, J 7.2), 7.59 (2H, d, J 8.0), 7.82 (2H, s), 7.83 (2H, d, J 7.2) ; ^{13}C NMR 35.738, 118.954, 120.167, 125.374, 126.746, 127.089, 139.593, 141.057, 142.307, 143.306.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

P/EP2004/006721

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G61/02 C07C25/22 H01L51/30 C07C1/20 C07C1/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C07C H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>PLUMMER B F ET AL: "STUDY OF GEOMETRY EFFECTS ON HEAVY ATOM PERTUBATION OF THE ELECTRONIC PROPERTIES OF DERIVATIVES OF THE NONALTERNANT POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS FLUORANTHENE AND ACENAPHTHOL[1,2-k]FLUORANTHENE" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 115, 1993, pages 11542-11551, XP002271035</p> <p>page 11542; figure 1</p> <p>page 11544, right-hand column, last paragraph</p> <p>-----</p> <p>-/--</p>	8-10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"S" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 October 2004

Date of mailing of the international search report

01 MAR 2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2
NL-2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schlicke, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
P/EP2004/006721

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	HARVEY R G ET AL: "NEW SYNTHETIC APPROACH TO POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS AND THEIR CARCINOGENIC OXIDEZED METABOLITES" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol. 65, no. 13, 2000, pages 3952-3960, XP002271036 Page 3954; Scheme 3; Compound 15 -----	8
A	MÜLLEN K ET AL: "BRIDGING THE GAP BETWEEN POLYFLUORENE AND LADDER-POLY-p-PHENYLENE: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLY-2,8-INDENOFUORENE" MACROMOLECULES, vol. 33, 2000, pages 2016-2020, XP002271037 cited in the application the whole document -----	1-19
A	WO 00/53656 A (TOWNS CARL ROBERT ;DELL RICHARD O (GB); CAMBRIDGE DISPLAY TECH (GB) 14 September 2000 (2000-09-14) cited in the application abstract -----	1-19
A	WO 00/22026 A (KREUDER WILLI ;AXIVA GMBH (DE); BECKER HEINRICH (DE); SPREITZER HU) 20 April 2000 (2000-04-20) the whole document -----	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2004/006721**Box II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

1-19

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/ EP2004/ 006721

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-19

An oligomer or polymer comprising an optionally substituted first repeat unit of the formula Ir.

An optionally substituted monomer of the formula Im.

A process for preparing an oligomer or polymer comprising the step of oligomerising or polymerising a monomer of the formula Im.

2. claims: 20-24

A method of forming an optionally substituted compound of the formula I comprising the steps of eliminating leaving groups from the optionally substituted compound of the formula Ip.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/006721

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0053656 A	14-09-2000	AU 2926400 A	28-09-2000
		CA 2362459 A1	14-09-2000
		CN 1343225 T	03-04-2002
		EP 1165648 A1	02-01-2002
		WO 0053656 A1	14-09-2000
		JP 3310658 B1	05-08-2002
		JP 2002539287 T	19-11-2002
		US 2002095017 A1	18-07-2002
		US 6353072 B1	05-03-2002
WO 0022026 A	20-04-2000	DE 19846766 A1	20-04-2000
		AU 5743699 A	01-05-2000
		CN 1330670 T	09-01-2002
		DE 59908822 D1	15-04-2004
		WO 0022026 A1	20-04-2000
		EP 1123336 A1	16-08-2001
		JP 2002527553 T	27-08-2002
		US 6653438 B1	25-11-2003

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100109830

弁理士 福原 淑弘

(74)代理人 100095441

弁理士 白根 俊郎

(74)代理人 100084618

弁理士 村松 貞男

(74)代理人 100103034

弁理士 野河 信久

(74)代理人 100140176

弁理士 砂川 克

(74)代理人 100092196

弁理士 橋本 良郎

(74)代理人 100100952

弁理士 風間 鉄也

(72)発明者 ウォーレス、ポール

イギリス国、エスジー 8・7 エックスユー、ハートフォードシャー、ロイストン、レッドウィング・ライズ 11

(72)発明者 バウンズ、トーマス

イギリス国、シービー 4・2 ジェイディー、ケンブリッジ、アーベリー・ロード 97

(72)発明者 オデール、リチャード

ドイツ連邦共和国、84416 タウフキルヒェン、イエッテンシュテッテン 23

(72)発明者 タウンズ、カール

イギリス国、シーエム 24・8 エイチビー、エセックス、スタンステッド、マウントフィチェット、シルバー・ストリート 192、クラウン・コテージ内

(72)発明者 マッキアーナン、メアリー

イギリス国、コッテンハム、リー・クローズ 12

Fターム(参考) 4J032 CA32 CB01 CB04 CC03 CE03 CG01 CG03

5F110 AA16 CC07 GG05